

Modulation von Stofftransport durch polymermodifizierte und schaltbare Nanokanäle

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Mathias Diefenbach, M.Sc.

aus Dieburg



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Referent:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Korreferent:

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 02. September 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 01. November 2019

Diefenbach, Mathias: Modulation von Stofftransport durch polymermodifizierte und schaltbare Nanokanäle

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

2020

Tag der mündlichen Prüfung: 01.11.2019

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/>



Datum 02. September. 2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Mathias Diefenbach)

Datum 02. September. 2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

(Mathias Diefenbach)

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski in der Zeit vom 01. November 2015 bis 31.08.2019 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

Veröffentlichungen

Mathias Diefenbach and Ivana Duznovic, Mubarak Ali, Tom Stein, Markus Biesalski, Wolfgang Ensinger: „Automated Measuring of Mass Transport through Synthetic Nanochannels Functionalized with Polyelectrolyte Porous Networks”, *J. Membr. Sci.*, **2019**, 591, 117344

Poster: M. Diefenbach, M. Biesalski: „Surface modification of track-etched nanopores by RAFT-polymerization”, iNAPO Workshop, 08. - 09. Juni 2017, Darmstadt, Deutschland

Vorträge

M. Diefenbach: „Online-Mass Transport through Membranes”, Vortrag im Rahmen des Doktorandentages 2019 des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt, 15. Januar 2019

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen meinen aufrichtigen Dank aussprechen, die mich bei meiner Arbeit in den letzten Jahren auf verschiedenste Weise unterstützten. Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Biesalski, für die Betreuung dieser Arbeit sowie für die vielen anregenden Diskussionen und Gespräche.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für die Zusammenarbeit bei den Untersuchungen der Strom-Spannungs-Charakteristiken und für die Übernahme des Korreferats.

Vielen Dank an die Fachprüfer Prof. Dr. Christian Hess und Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für die unkomplizierte Zusage.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Christina Trautmann, Dr. Maria Eugenia Toimil-Molares und M. Sc. Giuseppa Distefano vom GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH für die Bereitstellung der mit Schwerionen beschossenen PET-Folien bedanken. Dipl.-Ing. Karl Kopp aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hess gilt mein Dank für die Durchführung der XPS-Messungen.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise Biesalski und Andrieu-Brunsen für die vielfältige Unterstützung, die gemeinsamen Abende, die Zeit auf Konferenzen, Messen, in Hirschegg und in den AK Seminaren bedanken! Jeder von euch hat einen Beitrag geleistet, dass diese Arbeit entstehen konnte. Einen herzlichen Dank dafür!

Ein weiterer Dank geht auch an Cynthia Cordt, Elisabeth Schulz, Sandra Pfleger und Cassia Lux die mich mit ihren Arbeiten im Rahmen ihrer Vertiefungspraktika unterstützt haben.

Ein besonderer Dank geht an Ivana Duznovic für die vielen konstruktiven Diskussionen über beobachtete Phänomene und Probleme sowie an alle Beteiligten des LOEWE-Schwerpunkts iNAPO, für die gegenseitige Unterstützung und den Zusammenhalt, im Besonderen beim Stammtisch.

Ich möchte ebenfalls Mathias Stanzel für die hilfreiche Diskussion zur *inline*-Messung danken.

Vielen Dank auch alle Arbeitskollegen, Freunde und Familienmitglieder, die sich in der letzten Zeit intensiv mit der Korrektur dieser Arbeit beschäftigt haben.

Meinen Eltern danke ich für ihre stete moralische und finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Nicola, für ihre Geduld, Kraft und Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Einleitung	1
1.1. Künstliche Membranen	2
1.2. Membrancharakterisierung	3
1.3. Motivation	4
2. Ziele und Strategien	6
2.1. Ziele	6
2.2. Strategien	7
3. Theoretischer Teil & eingesetzte Methoden	9
3.1. Ionenspurätzen von PET-Membranen	9
3.2. Oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisation	11
3.2.1. Grundlagen der RAFT-Polymerisation	12
3.2.2. Möglichkeiten der Immobilisierung des CTA und ihre Auswirkungen	15
3.3. Membrancharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop und Konfokalmikroskopie	17
3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie zur Kanalgrößenbestimmung	17
3.3.2. Konfokalmikroskopie zur Kanaldichtebestimmung	19
3.4. Untersuchung des Stofftransports	20
3.4.1. Strom-Spannungs-Charakteristik (IV-Kurven)	21
3.4.2. Analyse des Stofftransports durch <i>inline</i> -UV/Vis-Spektroskopie	23
4. Herstellung und Charakterisierung der polymerfunktionalisierten Membranen	25
4.1. Kanäle ätzen & charakterisieren	25
4.1.1. Kanaldurchmesser	25
4.1.2. Kanaldichten	31
4.2. RAFT-Polymerisationen	32
4.2.1. RAFT- Polymerisation von MAA	34
4.2.2. RAFT- Polymerisation von MAA auf PET-Membranen in Wasser/1,4-Dioxan bei pH 4	35
4.2.3. RAFT- Polymerisation von MAA auf PET-Membranen in Methanol	36
4.2.4. RAFT- Polymerisation von DMAA	38
4.2.5. RAFT- Polymerisation von DMAA auf PET-Membranen in 1,4-Dioxan bei pH 4	39

4.3.	Charakterisierung der Kanalchemie mittels XPS	40
4.4.	Titration von PMAA	45
4.5.	Untersuchung der Anbindung von eGFP an polymerfunktionalisierte Membranen	45
5.	Transportmessungen mittels IV-Kurven	48
5.1.	Nichtmodifizierte Membranen	49
5.2.	Polymermodifizierte Membranen	54
5.3.	Einfluss des pH-Wertes	64
5.4.	Diskussion & Einordnung der Ergebnisse	69
6.	Transportmessungen mittels UV/Vis-Spektroskopie	72
6.1.	Aufbau und Validierung der <i>inline</i> -Messung	75
6.2.	Nichtmodifizierte Membranen	86
6.3.	Polymermodifizierte Membranen	89
6.4.	Einfluss des pH-Wertes – pH-schaltbare PMAA-Kanäle	100
6.5.	Diskussion & Einordnung der Ergebnisse	106
7.	Zusammenfassung & Ausblick	109
8.	Experimenteller Teil	113
8.1.	Reagenzien und Lösungsmittel	113
8.2.	Verwendete Geräte und Software	114
8.3.	Ätzen der Nanokanäle nach Nguyen ^[74]	115
8.4.	Anbindung des CTA an die Oberfläche der Nanokanäle	116
8.5.	Polymerisation von Methacrylsäure (MAA) auf PET-Membranen	116
8.6.	Polymerisation von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid (DMAA) auf PET-Membranen	117
8.7.	Copolymerisation von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid (DMAA) und Glycidylmethacrylat (GMA) auf PET-Membranen	117
8.8.	Anbindung von eGFP an eine P(DMAA- <i>co</i> -GMA) funktionalisierte Membran	118
8.9.	Transportmessung mittels Strom-Spannungs-Kurven	118
8.10.	Transportmessung mittels UV/Vis-Spektroskopie	118
8.11.	Konfokalmikroskopie	119
	Literaturverzeichnis	120
	Summary and Outlook	125

Anhang	129
1. Kanaldurchmesser	129
2. NMR-Spektrum von P(DMAA-co-GMA)	146
3. IV-Kurven	147
4. UV/Vis-Transportmessungen	152

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ACPA	4,4'-Azobis-4-cyanopentansäure
AIBN	Abobis(isobutyronitril)
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
C	Kohlenstoff
CDBP	4-Cyano-4-(dithiobenzoyl)pentansäure
CDBP-NHS	4-Cyano-4-(dithiobenzoyl)pentansäure- <i>N</i> -hydroxysuccinimidylester
CLSM	Konfokalmikroskopie
CTA	Kettentransferagens
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
DMAA	<i>N,N'</i> -Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
EDA	Ethylendiamin
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
MAA	Methacrylsäure
MV	Methylviologendichlorid
N	Stickstoff (Element)
N ₂	Stickstoff (Molekül)
NDS	Dinatrium-1,5-naphthalindisulfonat
NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
NMR	magnetische Kernspinresonanz
O	Sauerstoff
P4VP	Poly-4-vinylpyridin
PC	Polycarbonat
PDMAA	Poly- <i>N,N'</i> -Dimethylacrylamid
PFP	Pentafluorphenol
PI	Polyimid
PMAA	Polymethacrylsäure
PNIPAM	Poly- <i>N</i> -isopropylacrylamid
RAFT	Reversible-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation
S	Schwefel
TU	Technische Universität
UV	ultraviolettes Licht
Vis	sichtbares Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Formelzeichen

A	Fläche	nm^2
c	Konzentration	mol L^{-1}
d	Durchmesser zylindrischer Kanäle / der kleinen Öffnung konischer Kanäle	nm
D	Durchmesser der großen Öffnung konischer Kanäle	nm
D_i	Diffusionskoeffizient der Substanz i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_k	Dicke der Küvette	cm
E	Extinktion	
E	Extinktionskoeffizient	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
I	Stromstärke	A
I_i	Peakfläche (XPS)	eV
J_{el}	elektrische Stromdichte	A m^{-2}
J_n	Teilchenstromdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
L	Länge der Kanäle	μm
n_i	Anzahl gezählter Kanäle auf der Membran i	
r	Radius des Kanals	nm
R	elektrischer Widerstand	W
S	Selektivität	
S_i	Sensitivitätskoeffizient	
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	mL
X_i	Elementanteil (XPS)	%
α	Konuswinkel der geätzten Kanäle	°
Γ	Pfropfdichte	nm^{-2}
Δ_i	Standardabweichung der Größe i	
κ	spezifische Leitfähigkeit	mS cm^{-1}
v	Ätzrate	nm min^{-1}
ρ	Kanaldichte	nm^{-2}
\mathcal{D}	Polydispersität	

2. Einleitung

Lebende Organismen enthalten in ihren Zellmembranen eine Vielzahl von Proteinen. Den selektiven und regulierten Transport unterschiedlichster Spezies, wie Ionen, Wasser oder kleine Moleküle übernimmt die Klasse der Transmembrankanäle.^[1] Diese ermöglichen durch die Aufnahme und Abgabe von Stoffen unter anderem die Kommunikation zwischen Zellen.^[2] Hierbei werden drei Transportvorgänge in Abhängigkeit ihrer Richtung und äußerer Stimuli unterschieden: Der passive Transport entlang eines Konzentrationsgradienten findet in permanent offenen Kanälen zu jeder Zeit statt. Er kann sowohl durch Proteine erfolgen, die aktiv geöffnet werden und somit „Türen“ darstellen^[1], als auch durch Ionenpumpen, die das Gegenteil darstellen. Ihre Aufgabe ist das Fördern der Ionen entgegen des Konzentrationsgradienten. Dies findet stets aktiv statt. Trotz sehr hoher Transportgeschwindigkeiten, die der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen sehr nahekommt, zeigen die Kanäle eine ausgezeichnete Selektivität.^[3] Im Falle aktiver Transportproteine findet die Ansteuerung und somit Modulation der Transportvorgänge durch äußere Reize statt. Dies können sowohl Potentialänderungen der beiden Membranseiten, bindende Botenstoffe/Liganden als auch mechanische Kräfte sein.^[1] Diese, von der Natur hoch spezifisch entwickelten und optimierten Proteine, besitzen jedoch eine Schwäche: Sie besitzen außerhalb ihrer biologischen Umgebung nur eine begrenzte Stabilität gegenüber äußeren Veränderungen. Besonders der pH-Wert, die Salzkonzentration wie auch die Temperatur zeigen einen erheblichen Einfluss und führen bei Abweichungen von den physiologischen Bedingungen häufig zu Denaturierung und somit Zerstörung der Proteine.^[4]

Für Trennprozesse und analytische Systeme sind natürliche Ionenkanäle aus den vorgenannten Gründen nicht oder nur bedingt einsetzbar. Seit vielen Jahren wird daher zur Überwindung dieser Nachteile an künstlichen, intelligenten („*smarten*“) Membranen als Alternative geforscht. Die Funktionalisierung von porösen Polymermembranen spielt, wegen ihrer breiten Anwendbarkeit, hierbei eine besonders wichtige Rolle. Oberflächenfunktionalisierungen bieten das Potential die Anwendungen zielgerichtet zu optimieren und weitere Anwendungsfelder zu erschließen. Unter Erhalt der positiven mechanischen Eigenschaften des Festkörpermaterials wird die Interaktion an der Grenzfläche zwischen Membran und Fluid problemorientiert moduliert.^[5] Als Basismaterial für Membranen finden neben Polymeren^[6] unter anderem Silizium und Siliziumnitrid^[7,8], Glas^[9,10] sowie Aluminiumoxid^[11,12] Verwendung (vergleiche Abbildung 1).

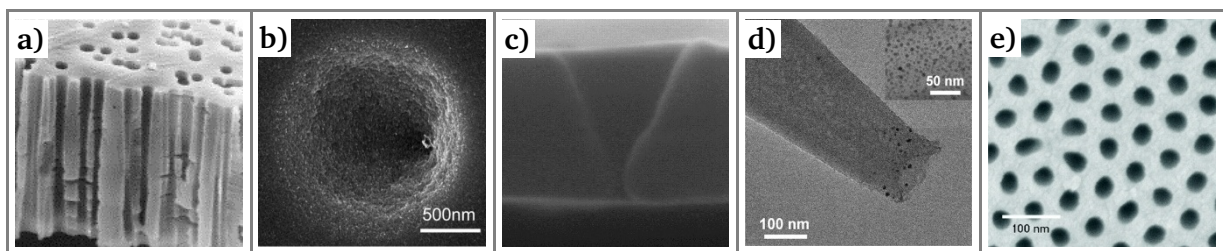


Abbildung 1: Verschiedene Basismaterialien für nanoporöse Membranen, die Anwendung im wissenschaftlichen Forschungsumfeld finden: Polyethylenterephthalat (a), nachgedruckt mit Erlaubnis aus Radiat. Meas. 34 (2001) 559–566.^[6] Copyright (2001) Elsevier Science Ltd. Silizium (b), nachgedruckt mit Erlaubnis aus Nano Lett. 2012, 12, 7, 3437-3442.^[13] Copyright (2012) American Chemical Society. Siliziumnitrid (c), nachgedruckt mit Erlaubnis aus PNAS 2009, 106, 50, 21039-21044.^[7] Glas (d), nachgedruckt mit Erlaubnis aus Anal. Chem. 2014, 86, 10, 4815-4821.^[14] Copyright (2012) American Chemical Society. Aluminiumoxid (e), nachgedruckt mit Erlaubnis aus Science 296, 2198 (2002).^[11] Copyright (2002) The American Association for the Advancement of Science.

Auf Grund der Anwendbarkeit bei der Miniaturisierung von Sensoren und analytischen Geräten steigt das Interesse an dieser Art von Membranen seit Jahren. Sie bieten die Chance die Nachweisgrenze solcher Sensoren in die Größenordnung der Analyte zu verschieben.^[15] Dabei besitzen die

polymerbasierten Membranen, vor allem PET (Polyethylenterephthalat) und PC (Polycarbonat), den Vorteil, dass sie nach der Kanalherstellung bereits materialbedingte Carboxygruppen an der Oberfläche besitzen. Diese können als Ankerpunkte für weitere Funktionalisierung dienen.

2.1. Künstliche Membranen

Membranen werden heute in einer großen Bandbreite mit unterschiedlichsten Eigenschaften gefertigt und eingesetzt. Sie finden beispielsweise Anwendung bei Filtrationsprozessen in der Chemie^[16,17], Lebensmittel^[16,17] oder Pharmaindustrie^[16–18], bei der Trinkwasseraufbereitung^[16–18], bei der Dialyse^[17,18], in Brennstoffzellen^[17] und vielen weiteren Gebieten. So ist es nicht weiter verwunderlich, dass für einen so großen Einsatzbereich ein entsprechend breites Spektrum unterschiedlicher Strukturen und Eigenschaften von Membranen existiert. Die korrekte Verknüpfung von Anwendung und Funktionalität der Membran benötigt das Wissen über deren Eigenschaften. Besonders die chemische, thermische und mechanische Beständigkeit gibt Auskunft darüber, ob eine Membran prinzipiell bei den vorgegebenen Prozessparametern eingesetzt werden kann. Ihre Transportmechanismen und -eigenschaften entscheiden über die Trennung. Das grundlegende Verständnis, wie diese Eigenschaften entstehen, lässt sich aus den fundamentalen physikalischen Phänomenen gewinnen.^[19]

Vornehmlich wurden Einzelkanalmembranen in der Vergangenheit in einer großen Vielzahl als sensorische Systeme verwendet. Die charakteristischen Strom-Spannungskurven erlauben ein effizientes Auslesen von Änderungen im Stromfluss, die durch Wechselwirkungen mit dem Analyten induziert werden. Adressiert werden dabei die unterschiedlichsten Substanzklassen: Arzneiwirkstoffe^[20], Drogen^[21], biologische Substanzen wie Proteine^[22,23], Chemikalien^[24,25]. Neben Molekülen können jedoch auch Ionen gezielt detektiert werden. Unter anderem wurden bereits Systeme zur Erkennung und zum Nachweis von Lithium^[26], Zink^[27,28], Calcium^[29] oder Kalium und Natrium^[30,31] beschrieben (vergleiche Abbildung 2).

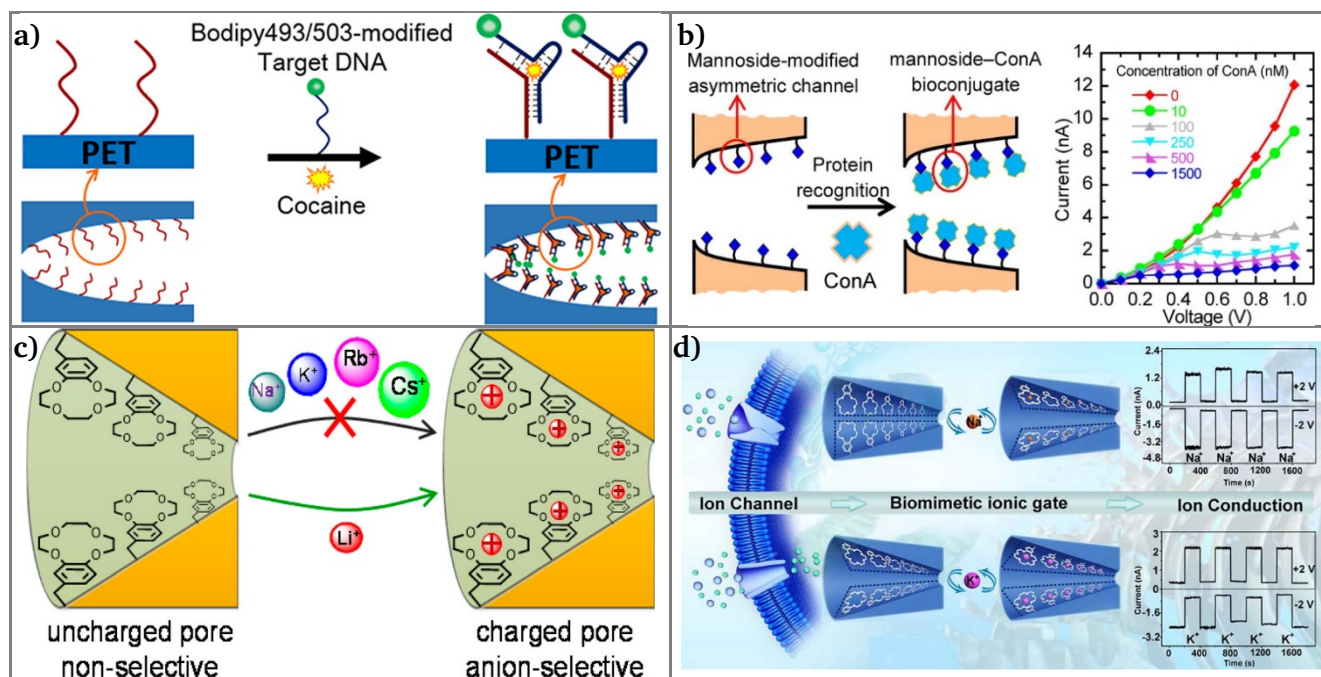


Abbildung 2: Verschiedene sensorische Systeme auf der Basis von Einzelkanalmembranen: a) Membran zum Nachweis von Kokain, nachgedruckt mit Erlaubnis aus ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 2, 2033-2039^[21]. Copyright (2018) American Chemical Society. b) Membran zum Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung des Proteins ConA, nachgedruckt mit Erlaubnis aus J. Phys. Chem. C 2013, 117, 35, 18234-18242^[23]. Copyright (2013) American Chemical Society. c) Membran zum spezifischen Nachweis von Lithium, nachgedruckt mit Erlaubnis aus Anal. Chem. 2018, 90, 11, 6820-6826^[26]. Copyright (2018)

Da die Erzeugung solcher Kanäle häufig sehr herausfordernd ist, werden zur Realisierung verschiedene Phänomene, wie elektrostatische Wechselwirkungen^[32–34], Thiol-Gold-Bindungen^[35–37], kovalente Bindungen^[27,23,28] sowie Wasserstoffbrücken^[38,39] genutzt. Jede dieser Methoden bietet dabei unterschiedliche Vor- und Nachteile. Coulomb-Wechselwirkungen können beispielsweise genutzt werden, um Schichten aus Polyelektrolyten abzuscheiden, die eine schnelle und einfache Einstellung des Kanaldurchmessers bieten. Limitiert wird diese Methode jedoch durch die Größe der aufzubringenden Polymere sowie der Stabilität der Ladungseffekte. Werden diese durch Ionen in der Lösung stark geschwächt oder neutralisiert, kann dies zur Instabilität der Modifizierung und im schlechtesten Fall zur Ablösung führen. Eine durch stromlose Abscheidung von Gold auf der Kanalwand modifizierte Membran kann mittels Thiolchemie funktionalisiert werden.^[35–37] Mit diesem Verfahren können hohe Pfropfdichten realisiert werden. Allerdings besitzen sie nur eine begrenzte thermische Stabilität.^[40] Kovalente Bindungen lassen sich mittels Aktivester-Chemie leicht an den, durch den Ätzprozess in ionenspurgeätzten PET-, PC- und Polyimid-Membranen (PI-) vorhandenen Carboxygruppen realisieren.^[23,27,28] Carbodiimide werden zur Aktivierung der Carboxygruppen mit diesen zur Reaktion gebracht und direkt in beispielsweise Amide oder zunächst Aktivester, wie *N*-Hydroxysuccinimidyl- oder Pentafluorphenylester umgesetzt. Viele Arbeitsgruppen konnten bereits zeigen, dass auf diesem Weg die Eigenschaften der Membranen sowohl durch niedermolekulare Verbindungen^[22,23,25,26,28,29,31], wie auch durch Polymere^[41–44] gezielt beeinflusst werden können.

Zur kovalenten Modifizierung der Oberflächen mittels Polymeren existieren zwei gängige und in der Vergangenheit vielfach genutzte Methoden: Die „*Grafting-to*“-^[36,41] und die „*Grafting-from*“-Methode^[35–37]. Erstere ist leicht anwendbar und bietet eine gute Kontrolle über die Eigenschaften der verwendeten Polymere. Nachteile dieser Methode sind die geringen Pfropfdichten und in porösen Materialien das große Volumen der Polymerketten. Letztere bietet dagegen, neben einer guten Kontrolle der Pfropfdichte und Schichtdicke, eine große Flexibilität bezüglich funktioneller Gruppen. Durch Übertragungsreaktionen und Radikalkombinationen kann es bei dieser Methode zu Kettenabbrüchen, und somit zu einer breiten Molmassenverteilung an der Oberfläche kommen. Unabhängig davon, welche Technik zur Immobilisierung von Polymeren auf der Oberfläche verwendet wurde, bieten stimuli-responsive Polymere, auch *smarte* Polymere genannt, interessante Möglichkeiten. Sie zeichnen sich durch ihre reversible Reaktion auf einen äußeren Reiz (Stimulus) aus. Diese können unter anderem eine Änderung der Ladung, des Quellungsverhaltens oder der Hydrophilie der Polymere bewirken.^[45] Im Besonderen sind Konformations- und Ladungsänderungen, in Abhängigkeit von einem externen Stimulus, für die Modulation von Transportphänomenen von großem Interesse, da sie das Quellungsverhalten der Polymere stark beeinflussen. Solch ein Verhalten wurde in der Vergangenheit bereits im Wesentlichen für die beiden Polymere Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM)^[41] und Poly-4-vinylpyridin (P4VP)^[43] untersucht.

2.2. Membrancharakterisierung

Typische Methoden zur Bestimmung der Geometrie der Poren und Kanäle in den vorliegenden Membranen sind bildgebende Verfahren, wie die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM/TEM), die Konfokalmikroskopie (CLSM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM).^[19] Für die REM, als auch die CLSM sei auf Kapitel 3.3 verwiesen, in dem diese näher erläutert werden. Bei der AFM wird die

Oberfläche einer Probe durch eine extrem feine Nadel abgetastet. Deren Auf- und Abwärtsbewegung wird erfasst und als Topographie der Oberfläche dargestellt. Durch Wahl verschiedener Spitzen können so ebenfalls weiche Oberflächen wie beispielsweise Polymere gemessen werden.^[46]

Poren-/Kanalgrößenverteilungen und Porosität lassen sich jedoch auch auf anderen Wegen bestimmen. Bei der *Bubble-Point*-Methode oder dem Flüssigkeitsaustausch wird eine Seite der Membran mit Flüssigkeit bedeckt und von der anderen Seite ein Gas oder eine zweite nicht mischbare Flüssigkeit hindurchgedrückt. Aus dem Differenzdruck, der zum Durchströmen der Membranen nötig ist, lassen sich die Poren- und Kanalradien, und so deren Verteilung, berechnen. Zu beachten ist vor allem im Fall der *Bubble-Point*-Methode, dass auf Grund des kapillaren Gegendrucks bei sehr kleinen Poren hohe Drücke nötig sind. Bei 10 – 100 nm Porenradius betragen diese etwa 1 – 20 bar.^[46]

Die Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET) findet bei porösen Materialien mit sehr großen spezifischen Oberflächen ($>50 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$)^[47] ihren Einsatz. Durch Druckerhöhung bei konstanter Temperatur wird ein inertes Gas (beispielsweise Stickstoff, Argon, Krypton) langsam in den Poren abgeschieden bis diese vollständig gefüllt sind, im Anschluss wird der Druck abgesenkt und das Gas beginnt zu desorbieren. Durch Messung des Gasvolumens lässt sich sowohl das Volumen als auch die Oberfläche der Poren und somit die Porosität der Probe bestimmen.^[19]

Neben der geometrischen Struktur von künstlichen Membranen lassen sich ebenfalls die Transporteigenschaften bestimmen. Durch Anlegen einer Druckdifferenz an eine durch Elektrolyt-Lösung durchströmte Membran lässt sich zum Beispiel ein äußeres Potential bestimmen. Dieses entsteht durch Abscheren der äußeren Schicht der elektrischen Doppelschicht, woraus sich das Zeta-Potential und somit die Oberflächenladung berechnen lässt.^[19]

Transportiert wird eine Substanz durch eine Membran nur, wenn eine äußere Triebkraft existiert. In den zuvor beschriebenen Methoden führt beispielsweise eine Druckdifferenz zu einem Fluidfluss. Als Triebkraft können jedoch auch Potential- oder Konzentrationsdifferenzen fungieren. Strom-Spannungskurven und Diffusionsmessungen, bei denen die elektrische Spannung beziehungsweise die Konzentrationsdifferenz den Transport verursachen, werden in Kapitel 3.4 näher beschrieben, daher wird an dieser Stelle nicht näher auf diese Methoden eingegangen. Neben der Strom-Spannungs-Charakteristik lassen sich ebenfalls Redoxreaktionen durch eine äußere Spannung untersuchen. Bei der Cyclovoltammetrie wird eine Dreiecksspannung (Details, siehe Kapitel 3.4.1, Abbildung 19) zwischen zwei Elektroden angelegt und der dafür nötige Strom gemessen. Dieser ändert sich abhängig von Oxidations- und Reduktionsprozessen an der Elektrodenoberfläche. Membranen lassen sich mit diesem Verfahren charakterisieren, wenn sie sich auf der Oberfläche einer Elektrode befinden. Durch die Transporteigenschaften der Membran wird die Diffusion der redoxaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche bestimmt. Unter Verwendung positiver, negativer oder neutraler Probenmoleküle lässt sich die Permeabilität einer Membran in Abhängigkeit von der Ladung der Analyte bestimmen.^[48]

2.3. Motivation

Nanokanäle bieten durch ihre Größe einige Eigenschaften, die sie für den Einsatz zur Separation und Detektion von winzigsten Teilchen wie Ionen und kleinen Molekülen qualifizieren. Sie lassen sich zum Transport solcher Teilchen analog zu Ionenkanälen in lebenden Zellen nutzen (Kapitel 1). Gleichzeitig besitzen sie jedoch eine weitaus höhere mechanische, thermische und chemische Stabilität als ihre biologischen Vorbilder. Diese treiben seit einigen Jahren die Entwicklungen auf diesem Gebiet an. Ohne Modifikation kommen die meisten Nanoporen und -kanäle trotz ihrer geringen Dimensionen nicht aus,

da diese, im Vergleich zu ihren natürlichen Vorbildern wie dem α -Hemolysin, noch immer zu groß sind oder ihre Selektivität nicht ausreicht.^[48] Durch Modifikation werden die späteren Eigenschaften bestimmt. Diese sind es, die noch unzureichend untersucht sind. Während Einzelkanalmembranen der Messung bestimmter Zielsubstanzen dienen, geht es bei der Modifikation von Multikanalmembranen meist um die Modulation der Transportvorgänge. Dies bezieht sich auf den Fluss einer oder mehrere Spezies durch die Kanäle. Abhängig von äußeren Stimuli, gilt es diesen Fluss zu quantifizieren oder den Fluss durch den Stimulus zu steuern. Dabei eignen sich Polymere durch ihr Quellverhalten und die Option große Ladungsmengen in das System einzubringen besonders gut. In der Literatur gibt es bereits erste diffusive Transportmessungen an polymermodifizierten Membranen. Hierbei kamen zum Beispiel das thermisch schaltbare PNIPAM^[41] und das pH-schaltbare P4VP^[43] zum Einsatz. Trotz unterschiedlicher Stimuli zeigen sie bezüglich der Quellung ein vergleichbares Verhalten. Beide besitzen einen neutralen, hydrophoben, kollabierten sowie einen gequollenen Zustand. Der Unterschied der beiden Polymere besteht darin, dass PNIPAM in beiden Zuständen neutral vorliegt, wohingegen P4VP im gequollenen Zustand eine positive Ladung aufweist. Problematisch am kollabierten Zustand beider Polymere ist die Hydrophobizität. Diese ändert die Benetzungseffekte aufgrund der hohen Oberflächenenergie sehr stark und es kann zur Aggregation von Adsorbaten an der Oberfläche führen, was im schlimmsten Fall zum Verstopfen der Kanäle führt. Bei einem Polymer, das im neutralen Zustand ebenfalls gequollen vorliegt, ist dies nicht der Fall, da hier thermodynamische Prozesse eine Adsorption von größeren Stoffen *et cetera* verhindert. Wie verhält sich nun jedoch der Transport zwischen den beiden gequollenen Stadien? Was passiert, wenn der Transport durch ein Polymer beeinflusst wird, das zwischen einem geladenen und einem ungeladenen Zustand schaltet, wie beispielsweise Polymethacrylsäure, und dabei nicht vollständig kollabiert? Diese Fragen sind aktuell weitestgehend unbeantwortet. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu einem besseren Verständnis dieser Zusammenhänge an Hand von Modellen beizutragen.

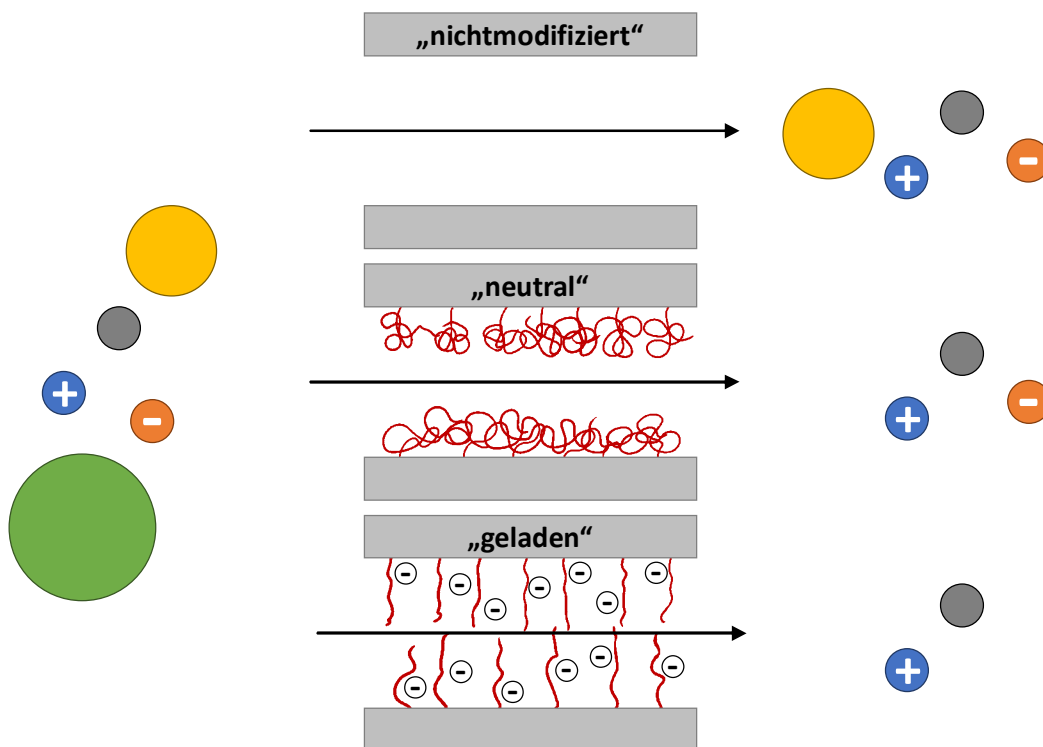


Abbildung 3: Schema der Auswirkungen der Modifikation auf den Fluss von Teilchen durch eine Membran.

3. Ziele und Strategien

3.1. Ziele

Um die Transportvorgänge in Membranen besser verstehen zu können, deren Polymermodifikation permanent gequollen vorliegt, ist es wichtig geeignete Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden zu etablieren, sowie einen geeigneten Parameter für den Vergleich unterschiedlicher Membranen zu identifizieren. Daraus ergeben sich folgende Teilziele beziehungsweise konkrete wissenschaftliche Fragestellungen:

- Eignet sich die RAFT-Polymerisation zur direkten Synthese von Polymethacrylsäurebürsten (PMAA) innerhalb der Membranen und welches Agens kann genutzt werden?

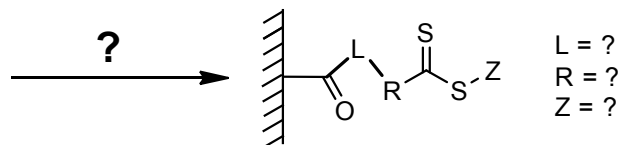


Abbildung 4: Schema der geplanten Anbindung des Raft-Agens sowie die offenen Fragen nach passenden Linkern und passenden funktionellen Gruppen.

- Können die Messung des Transports von Modellionen automatisiert und im gleichen Zug die Messfehler bezüglich des etablierten Systems reduziert werden?

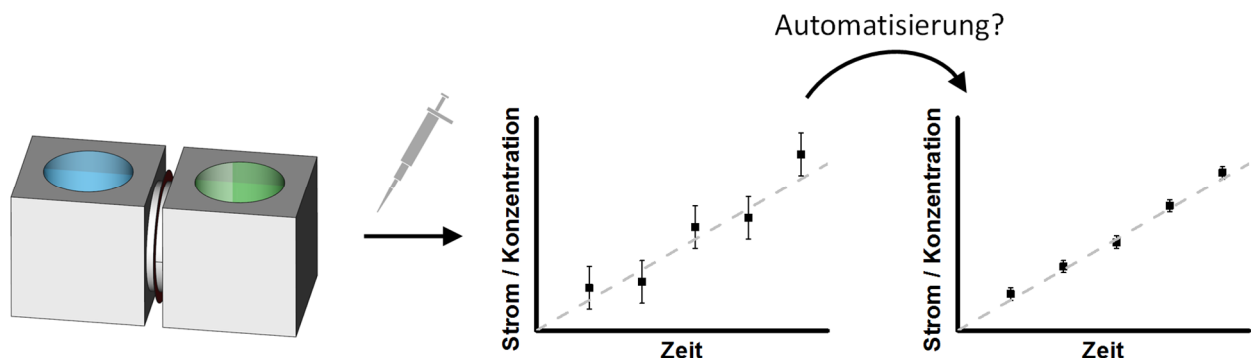


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Frage nach der Verbesserung der Ergebnisse der Transportmessungen durch die Automatisierung der Messung.

- Welche physikalische Größe lässt sich als Vergleichswert verschiedener Membranen für die quantitative Gegenüberstellung verwenden?
- Wie verhält sich der Stromfluss in PMAA modifizierten Membranen?

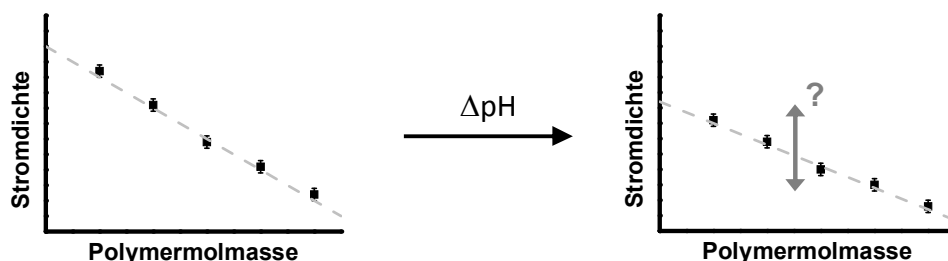


Abbildung 6: Frage nach der Änderung der Stromdichte durch die Änderung des pH-Wertes.

- Wie verhält sich der Transport der Modellionen im Vergleich zu den bereits bekannten PNIPAM und P4VP modifizierten Membranen?

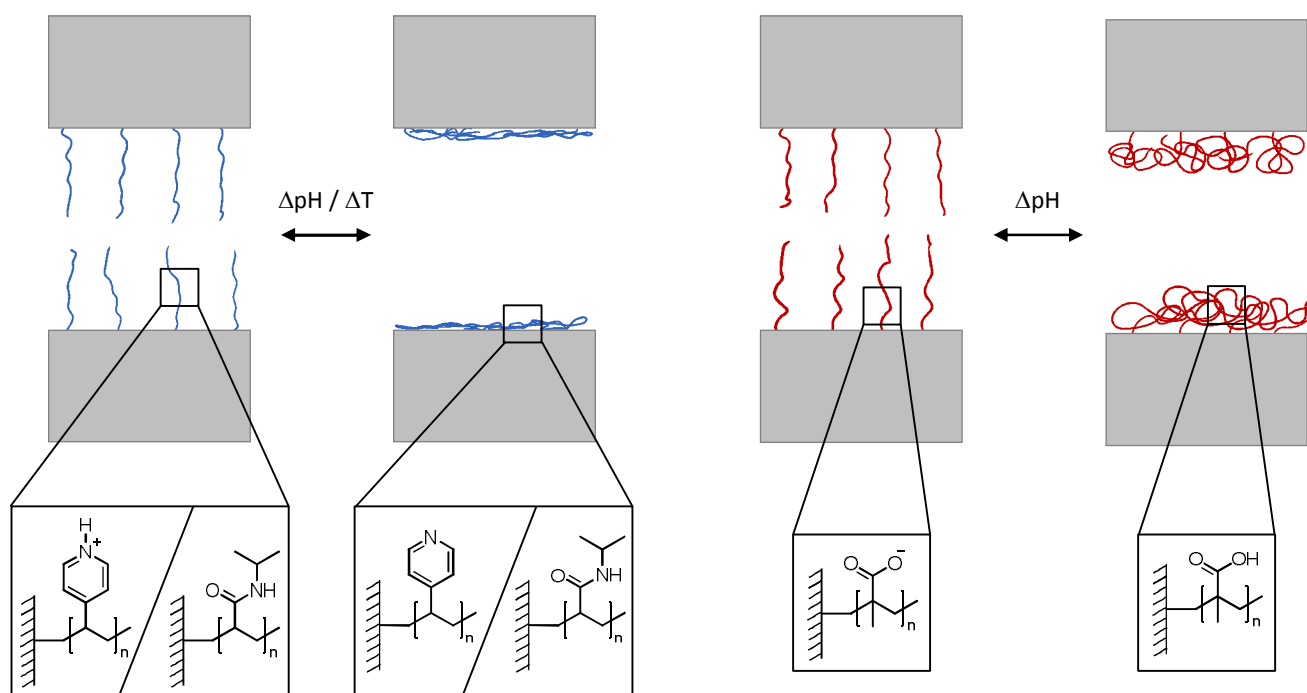


Abbildung 7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Quellungsverhalten der literaturbekannten Systeme mit Poly-4-vinylpyridin (pH-schaltbar) und Poly(*N*-isopropylacrylamid) (thermisch-schaltbar, links) und dem hier untersuchten System mit Polymethacrylsäure (pH-schaltbar, rechts).

3.2. Strategien

Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit bilden PET-Folien, die vom GSI (Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH) mit Goldionen beschossen werden. PET wurde als Basismaterial für die Membranen gewählt, da etablierte Methoden zur Kanalherstellung existieren und es im Vergleich zu PC neben der hohen thermischen ebenfalls eine hohe chemische Stabilität aufweist.^[49,50] Die Ionenspuren innerhalb der Membranen werden zunächst durch alkalisches Ätzen zu den gewünschten Kanaldurchmessern aufgeweitet und in weiteren Funktionalisierungsschritten modifiziert. Durch Anbindung der R-Gruppe des Kettentransferagens (CTA) für die RAFT-Polymerisation (Reversible-Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation) bieten sich die in Kapitel 3.2 näher beschriebenen Vorteile bezüglich Oberflächeninitiierung, Propfdichte und Polydispersität an. Das wissenschaftliche Interesse an dieser Methode steigt seit ihrer ersten Beschreibung 1998^[51] wegen ihrer hohen Modularität in Bezug auf die Wahl der Monomere und Polymerisationsbedingungen sowie ihrer einfachen Durchführbarkeit immer weiter an.^[52–56] Mittlerweile gibt es eine Vielzahl an Publikationen, die sich nicht ausschließlich der Synthese von Polymeren mit engen Molmassenverteilungen widmen^[52], sondern auch verschiedensten Polymerarchitekturen. Blockcopolymere^[57–59], verzweigte^[60,61] oder oberflächengebundene^[62–64] Polymere sind mit dieser Methode zugänglich. Letztere werden hier gezielt genutzt um ein möglichst homogenes Kettenwachstum auf den Oberflächen innerhalb der Kanäle zu erreichen.

Die Messungen der Stromspannungskurven (vergleiche Kapitel 3.4.1) sowie der Modellionendiffusion (vergleiche Kapitel 3.4.2) sollen in etablierten Aufbauten durchgeführt werden, wobei die Diffusionsmessung um einen automatisierten Messaufbau erweitert werden soll. Dieser Aufbau wird

validiert und im Anschluss für Reihenuntersuchungen verwendet. Die Daten werden im anschließenden Schritt auf die physikalische Größe der Stromdichte^[65] normiert und quantitativ miteinander verglichen. Entgegen der gängigen Vergleiche einzelner Membranen über verschiedene Funktionalisierungsstufen oder bei unterschiedlichen Bedingungen, lassen sich die Membranen so direkt und quantitativ miteinander vergleichen. Dieser Vergleich soll einerseits klären, ob sich die Polymerlänge eignet um den Transport durch Multikanalmembranen gezielt zu beeinflussen. Andererseits, wie sich ein permanent gequollenes Polymer gegenüber kollabierenden Polymeren im Hinblick auf den Einfluss auf Transportprozesse verhält.

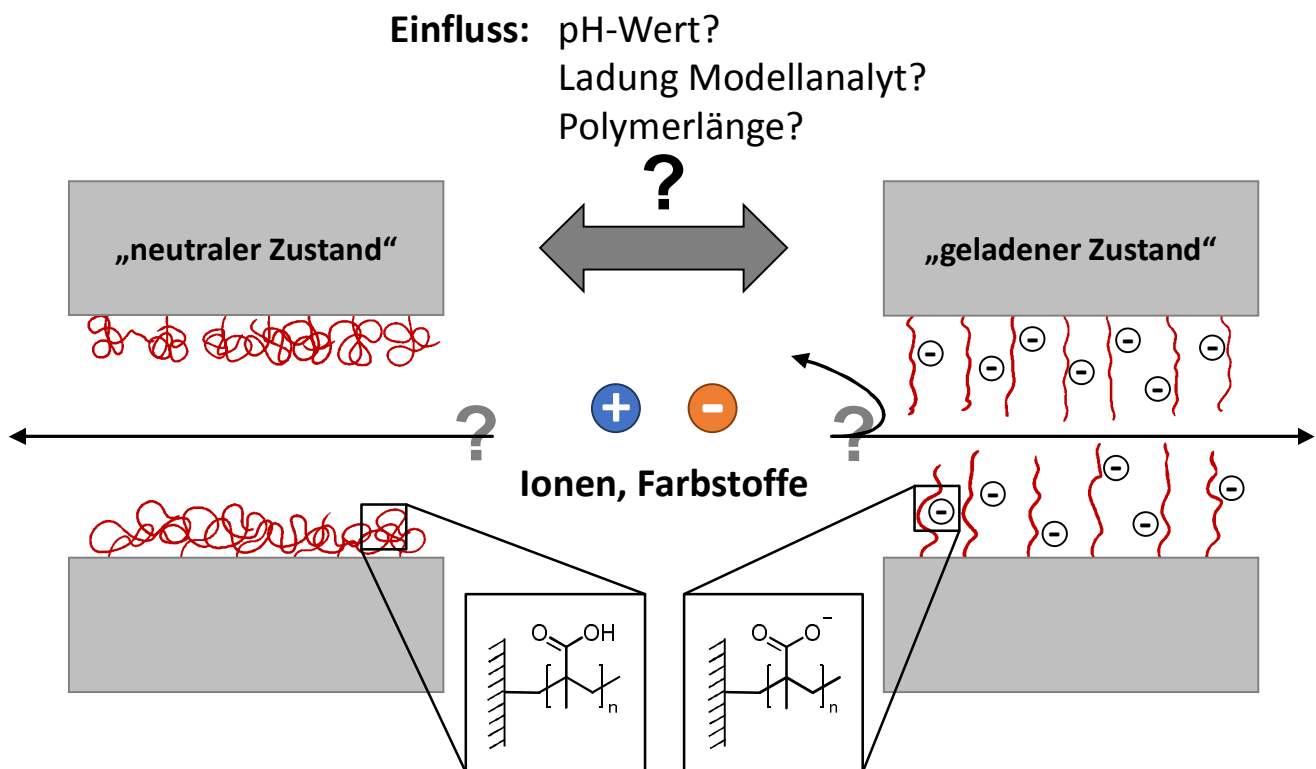


Abbildung 8: Schematische Darstellung der geplanten Modifikation und der sich daraus ergebenden Fragen.

4. Theoretischer Teil & eingesetzte Methoden

4.1. Ionenspurätzen von PET-Membranen

Ursprünglich entwickelt um die Strahlenbelastung von Astronauten nach ihrem Aufenthalt im Weltall zu bestimmen^[66], dient die Methode des Ionenspurätzens heute unter anderem auch der Herstellung von Polymermembranen aus beispielsweise PET-, PC- und PI-Folien mit unterschiedlichen Materialstärken von 5 - 100 μm .^[67] Wie bereits seit über 50 Jahren bekannt, hinterlassen schwere Ionen beim Durchtritt durch feste Materie Schäden^[68], sogenannte Ionenspuren. Dies geschieht durch Ionisation der Materie durch den Energieverlust des Ions, das durch Übertragung von kinetischer Energie beim Passieren gebremst wird, und führt zum Bruch von chemischen Bindungen und dem Abspalten kleiner Moleküle.^[69] Hieraus resultiert ein Verlust an Dichte und im Gegenzug ein Anstieg der chemischen Reaktivität.^[70] Im Fall von Polyestern wie PC und PET, als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Membranen, lassen sich die Nanokanäle leicht mit Hilfe eines Ätzprozesses nach dem Beschuss mit Schwerionen herstellen. Neben Natronlauge kommen, abhängig von der gewünschten Kanalgeometrie (vergl. Abbildung 9), zusätzlich eine Säure als Stopplösung, sowie andere Additive wie Tenside zum Einsatz. Des Weiteren wirken sich auch die Konzentration und die Temperatur auf den Ätzprozess aus und werden entsprechend der gewünschten Zielgeometrie eingestellt.^[71]

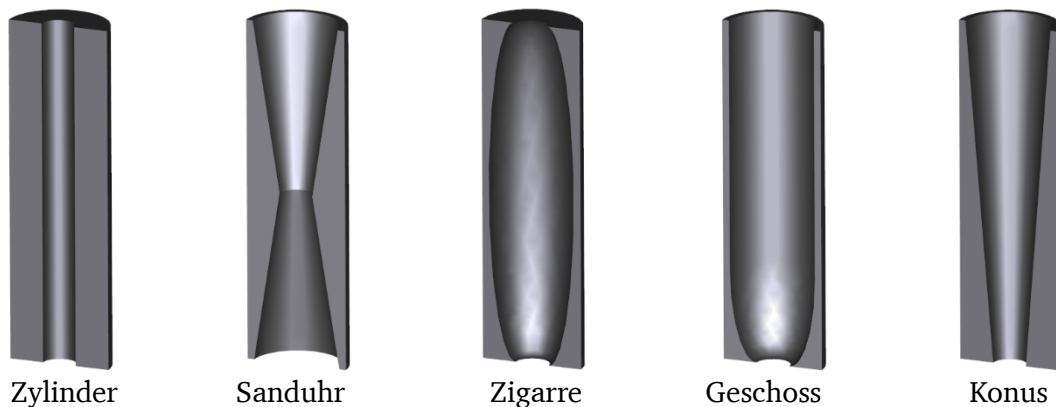


Abbildung 9: Schematische Darstellung symmetrischer und asymmetrischer, ionenspurgeätzter Nanokanäle (in Anlehnung an Hou *et al.*^[71]).

Die durch das Ätzen erzeugten Geometrien, vor allem die einfachen zylindrischen, konischen und sanduhrförmigen Kanäle werden hauptsächlich durch das Verhältnis der beiden Ätzraten v_{bulk} und v_{track} bestimmt. Entlang der Ionenspur wird die Ätzrate als v_{track} und in das Grundmaterial als v_{bulk} bezeichnet. Erstere ist für den Durchbruch durch die Folie und somit für die Erzeugung der Kanäle verantwortlich, wobei zweitere den Radius und die endgültige Dicke der Membran beschreibt (Abbildung 10).^[72]

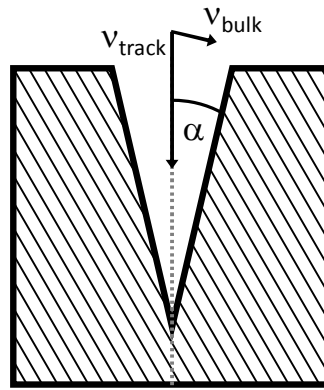


Abbildung 10: Schema der Ätzung einer Ionenspur (gestrichelte Linie). Die Vektoren der beiden Ätzraten sind, ebenso wie der Konuswinkel α , eingezeichnet (in Anlehnung an Sartowska *et al.*^[73]).

Aus Abbildung 10 lässt sich der Zusammenhang zwischen der Kanalgeometrie und den Ätzraten ableiten. Die Front des Kanals besitzt während des Ätzens eine konische Form die sich aus den Vektoren der Ätzraten ergibt. Ihr Winkel α lässt sich aus Gleichung 1 bestimmen.

$$\sin \alpha = \frac{v_{\text{bulk}}}{v_{\text{track}}} \quad \text{Gl. 1}$$

Für ein ausreichend hohes Verhältnis der Ätzraten $v_{\text{track}} \gg v_{\text{bulk}}$ ergibt sich eine Annäherung des Winkels an Null. Das Resultat sind zylindrische Kanäle die aus den für PET typischen Verhältnissen von bis zu 1000:1 stammen.^[74] Eine stärkere Annäherung der Ätzraten führt zu konischen Kanälen.

Wie zuvor bereits erwähnt werden zum Erzeugen der verschiedenen Geometrien auch Stopplösungen und Additive zugesetzt. Dies kann nicht immer direkt der Ätzlösung zugesetzt werden, daher ist es teilweise nötig spezielle Aufbauten zum Ätzen zu verwenden. Im einfachsten Fall findet die Ätzung in einem beheizten und gerührten Gefäß statt, in das die Membranen eingetaucht werden. Dieser Aufbau zählt zum symmetrischen Ätzen^[75], da das Ätzmedium beide Seiten der Membranen angreifen kann. Dabei zeichnet er sich durch eine konstante Temperatur und homogene Konzentration innerhalb der Lösung aus. Ein Nachteil dieser Methode ist die geringe Kontrolle über den Kanaldurchmesser, welcher einzig über die Ätzzeit eingestellt werden kann. Bedingt durch Materialeigenschaften, wie beispielsweise der Teilkristallinität führt dies zu einer großen Verteilung der Kanaldurchmesser bei verschiedenen Membranen.^[72] Der Querschnitt eines geringfügig aufwendigeren Aufbaus einer Ätzung ist in Abbildung 11 dargestellt.

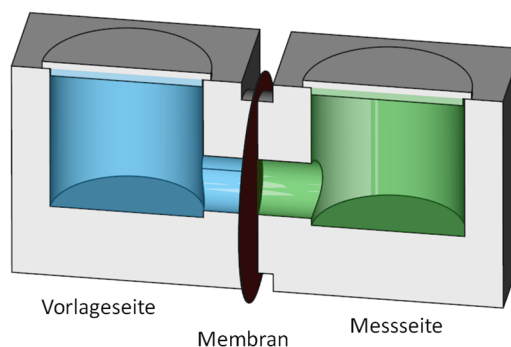


Abbildung 11: Schematischer Aufbau einer Messkammer die beim Ätzen, der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven, sowie der Messung des Transports von Farbstoffmolekülen, Verwendung findet. Die beiden Kammern (blau und grün) werden von der Membran (rot) getrennt.

In dieser Anordnung werden zwei Kammern durch eine Membran getrennt. Optional kann der Stromfluss durch Einfügen einer Elektrode in je eine Kammer konstant gemessen werden. Zu Beginn der voltammetrischen Messung wird zunächst kein Stromfluss gemessen, erst nach Durchbruch der Kanäle steigt dieser anschließend an. Er lässt sich, auf Grund des direkten Zusammenhangs zwischen Strom und Durchmesser^[76,77], im Fall von Einzelkanalmembranen nutzen, um definierte Kanaldurchmesser herzustellen. Durch Erweiterung des Aufbaus um eine weitere Kammer (in der Mitte) lassen sich die Durchmesser in Multikanalmembranen einstellen. Hierzu werden gleichzeitig eine Einzelkanal- (zwischen Kammer 1 & 2) und eine Multikanalmembran (zwischen Kammer 2 & 3) geätzt. Wird der Strom durch die Einzelkanalmembran gemessen, so lässt sich der ermittelte Durchmesser grob auf die Multikanalmembran übertragen. Durch Variation der Lösungen innerhalb der beiden Kammern lassen sich ebenso asymmetrische Kanäle erzeugen. Der Unterschied hier besteht in der Beschaffenheit der Lösungen die sich in den Kammern befinden.^[76] Für konische Kanäle beispielsweise, wird auf einer Seite eine Ätzlösung und auf der anderen Seite eine Stopplösung verwendet. In der Regel ist dies eine verdünnte Säure, die beim Durchbruch der Kanäle eine Neutralisation der Ätzlösung im Bereich der Kanalspitze bewirkt und somit das Aufweiten verhindert.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Membranen mit zylindrischen Kanälen verwendet. Daraus resultiert eine Minimierung komplexer geometrischer Effekte, wie Topologie- und *Confinement*-Effekte, um gezielt ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Transportprozessen zu erarbeiten.

4.2. Oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisation

Zur Oberflächenmodifikation durch Polymere gibt es verschiedene Techniken. Diese lassen sich zunächst in drei Methoden unterteilen: Das Aufbringen von Polymeren als (i) ungebundene Schichten, oder als (ii) gebundene Schichten (es wird vom *grafting-to* gesprochen), sowie (iii) dem Polymerisieren auf Oberflächen (dem sogenannten *grafting-from*). Schematisch sind diese Methoden in Abbildung 12 dargestellt.

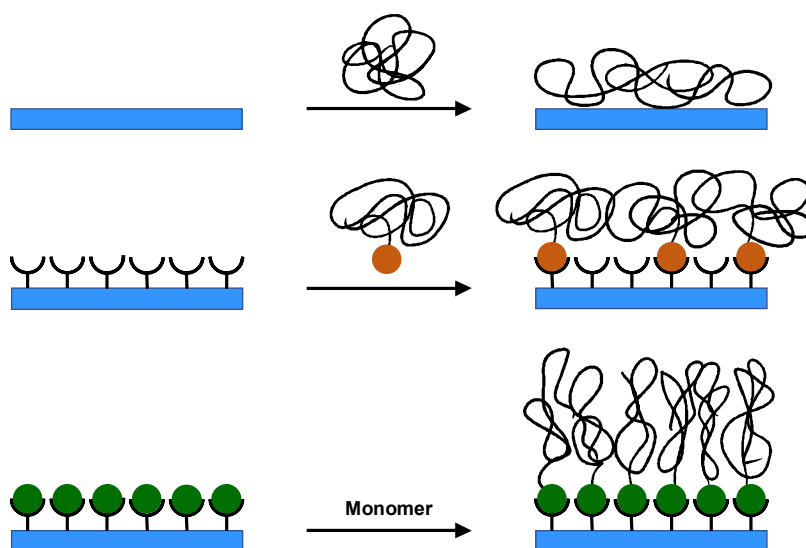


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation durch aufbringen eines ungebundenen Polymers (oben), durch *grafting-to* eines Endfunktionalisierten Polymers (Mitte) und durch Polymerisation von der Oberfläche aus (unten).

Bei den ersten beiden Methoden lassen sich die Polymere gut charakterisieren und ihre Volumeneigenschaften können gut eingestellt werden, da sie frei in Lösung hergestellt und erst

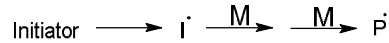
nachträglich aufgebracht werden. Zu berücksichtigen ist beim *grafting-to* jedoch, dass durch das Anknüpfen von Polymerknäulen, immer auch Bindungsplätze abgeschirmt werden. Hohe Pfropfdichten, wie bei niedermolekularen Verbindungen, lassen sich deshalb nicht erreichen. Um hohe Pfropfdichten zu realisieren eignet sich die dritte Methode, das *grafting-from*. Ein Initiator oder Kettenübertragungsagens (CTA = *chain transfer agent*) wird im Vorfeld an die Oberfläche gebunden und anschließend die Polymerisation initiiert. Gesetzt dem Fall, dass es sich um eine freie radikalische Polymerisation handelt, ist das Ergebnis ähnlich dem des *grafting-to*. Das zeitversetzte Wachsen der Ketten führt zur Abschirmung einiger Bindungsstellen. Zudem führt die höhere Zahl gleichzeitig wachsender Ketten statistisch zu Rekombinationen. Beide Effekte limitieren ebenfalls die Pfropfdichte. Kontrollierte Polymerisationen bei denen die Ketten nahezu gleichzeitig wachsen bieten hohe Pfropfdichten und eine einfache Kontrolle der Molmasse. Die Ketten addieren in gleicher Geschwindigkeit neue Monomere wodurch die aktiven Kettenenden sich nicht gegenseitig abschirmen können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Membranen wurden mittels oberflächeninitiiert RAFT-Polymerisation modifiziert. Drei mit dieser Methode kombinierbare Faktoren waren ausschlaggebend für diese Entscheidung. Einerseits ermöglicht die Immobilisierung eines CTAs eine Polymerisation an der Oberfläche bei gleichzeitiger Kontrolle des Kettenwachstums. Andererseits toleriert sie, im Gegensatz zur ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*), Methacrylsäure als Monomer. Sowohl die RAFT, als auch die ATRP zeigen eine hohe Akzeptanz gegenüber verschiedensten Monomeren und eignen sich grundsätzlich beide als Ausgangspunkt für oberflächenmodifizierte Substrate. Komplexbildende Monomere wie Acryl- und Methacrylsäure stellen für die ATRP jedoch eine Herausforderung dar. Zwar wurden in der Zwischenzeit Ansätze zur Polymerisation von MAA und AA mittels ATRP entwickelt, dennoch ist die Durchführung der Polymerisation nicht trivial.^[78] Gleichzeitig sind die Parameter zur Polymerisation von Acryl-, und Methacrylsäure sowie anderen Acrylaten mittels RAFT schon seit einigen Jahren bekannt und gut untersucht.^[79,80]

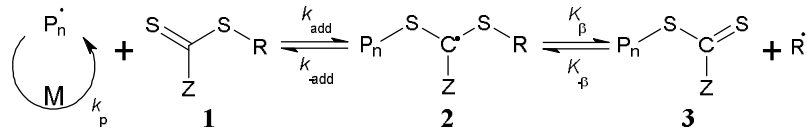
4.2.1. Grundlagen der RAFT-Polymerisation

Aus dem Mechanismus der RAFT-Polymerisation in Schema 1 lässt sich erkennen, dass dieser sich deutlich von der freien radikalischen Polymerisation unterscheidet. Beiden gemein ist der Initiierungsschritt, bei dem ein Initiator, beispielsweise Azobis(isobutyronitril) (AIBN), in Radikale (I^{\bullet}) zerfällt und beginnt Monomere (M) zu addieren. Die resultierende Kette (P_n^{\bullet}) reagiert im Fall der RAFT-Polymerisation in einem reversiblen Kettentransfer, einem vorgelagerten Gleichgewicht, mit einem CTA Molekül (1) unter Bildung eines Übergangszustandes (2), der zurück zu den Ausgangsmolekülen oder einem Makro-CTA (3) und einem neuen Radikal (R^{\bullet}) führt. Typischerweise wird der CTA so gewählt, dass R^{\bullet} und I^{\bullet} nach Möglichkeit identisch oder zumindest sehr ähnlich sind, um bei der Reinitiierung vergleichbare Reaktivitäten zu erhalten, bei der eine neue Polymerkette gestartet wird. Im Hauptgleichgewicht, dem Kettengleichgewicht beziehungsweise der Wachstumsphase besteht ein Gleichgewicht zwischen den wachsenden Ketten, die Monomer addieren, und den inaktiven Makro-CTAs. Letztere überwiegen, bedingt durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der CTA-Spezies und der wachsenden Kette, gegenüber der Addition des Monomers. Das zieht eine geringe Konzentration an Radikalen, die weiteres Monomer addieren können, nach sich. Einerseits führt dies zwar zu einer drastischen Absenkung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber einer nicht kontrollierten Polymerisation, gleichzeitig resultiert daraus allerdings auch die Kontrolle über die Molmassenverteilung durch gleichmäßige Addieren von Monomer an die wachsenden Ketten und die Unterdrückung der Terminierungsreaktion, welche zu „toten“ Polymerketten führt.^[56]

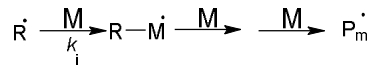
Initiation



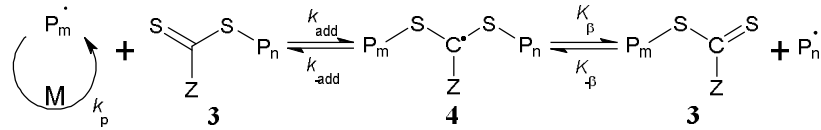
Reversibler Kettentransfer



Reinitiiierung



Kettengleichgewicht

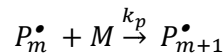


Terminierung



Schema 1: Mechanismus der RAFT-Polymerisation (in Anlehnung an Moad *et al.*^[56]).

Während der RAFT-Polymerisation ist das Kettenwachstum, mit der Geschwindigkeitskonstanten k_p , der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polymerisation. Daraus lässt sich die Reaktion wie folgt beschreiben:



Aufgrund der quasi konstanten Radikalkonzentration während der Reaktion handelt es sich hier um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Daraus folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit v die Gleichung 2:

$$v = \frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][\text{P}_m \cdot] \quad \text{Gl. 2}$$

Deren Integration wiederum liefert den Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration $[M]_0$ und der momentanen Konzentration $[M]$ des Monomers und der Reaktionszeit t als Gleichung 3:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p t [\text{P}_m \cdot] \quad \text{Gl. 3}$$

Die Monomerkonzentrationen wiederum beschreiben den Umsatz p der Reaktion nach Gleichung 4:

$$1 - \frac{[M]}{[M]_0} = p \quad \text{Gl. 4}$$

Daraus folgt ein direkter Zusammenhang zwischen Umsatz und Polymerisationszeit. Dies ermöglicht die Vorhersage des Umsatzes zu definierten Zeiten aus der Ausgangskonzentration des CTAs und der Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation k_p in Abhängigkeit von der Zeit. Die Konzentration des CTA wird als Radikalkonzentration angenommen, da die Gleichgewichtsreaktion zwischen den wachsenden Ketten und dem (Makro-)CTA erheblich schneller abläuft, als die Addition neuen Monomers an die wachsenden Ketten, diese Bedingung stellt die Grundlage der Kontrolle der RAFT-Polymerisation dar. Für eine hypothetische Berechnung werden $[\text{CTA}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ und $k_p = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angenommen und die Ergebnisse der Gleichungen 3 und 4 in Abbildung 13 dargestellt.

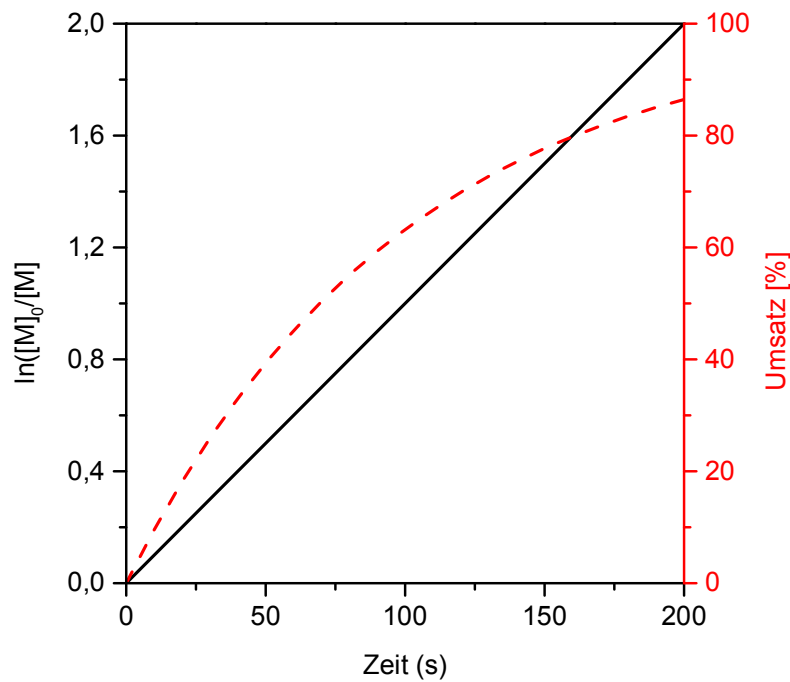


Abbildung 13: Vergleich der zeitlichen Verläufe von $\ln([M]_0/[M])$ und des Umsatzes für eine angenommene CTA-Konzentration $[CTA] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ und einer Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation $k_p = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sowohl die Steigerung der CTA Konzentration als auch der Geschwindigkeitskonstanten führen jeweils zu einem steileren Anstieg der beiden Kurven, da sie zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Aus dem Umsatz lässt sich die theoretische Molmasse des Polymers (M_{poly}) vorausberechnen. Diese hängt neben dem Umsatz noch von der Molmasse des CTA M_{CTA} und des Monomers M_M sowie von deren Konzentrationen $[CTA]$ und $[M]_0$ ab. So ergibt sich für die theoretische Molmasse die folgende Gleichung 5^[81]:

$$M_{poly} = M_{CTA} + \left(p \cdot \frac{[M]_0}{[CTA]} \cdot M_M \right) \quad \text{Gl. 5}$$

Für Abbildung 14 wurde eine Polymerisation angenommen, bei der ein CTA der Molmasse 250 g mol^{-1} , ein Monomer der Molmasse 100 g mol^{-1} sowie die Monomer-CTA-Verhältnisse 500:1 und 2500:1 verwendet wurden.

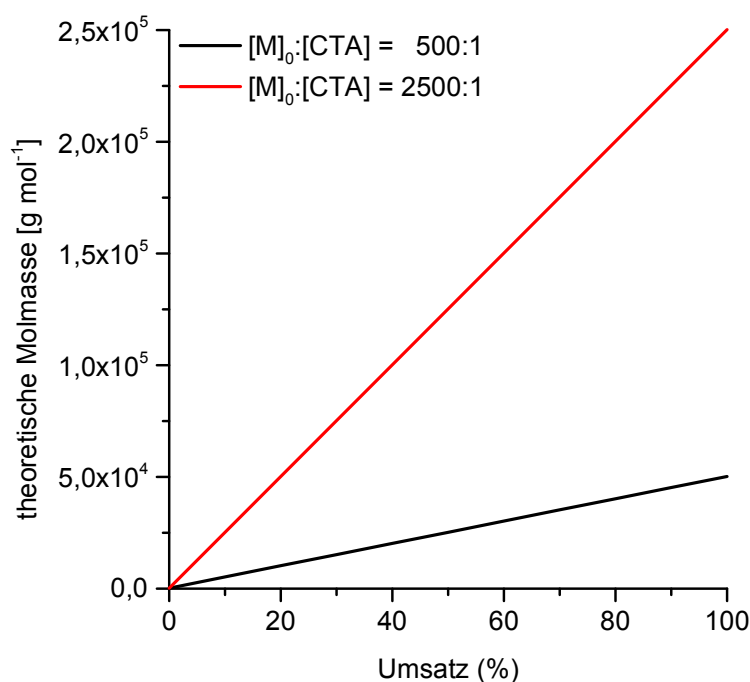


Abbildung 14: Der theoretische Verlauf der Polymermolmasse mit dem Umsatz einer RAFT-Polymerisation für zwei verschiedene Verhältnisse von Monomer zu CTA.

Weicht der Verlauf der Molmasse von der theoretischen Berechnung ab, so kann dies aus mehreren Gründen geschehen. Eine langsame Initiierung beispielsweise führt dazu, dass die Molmasse zunächst deutlich steiler ansteigt als erwartet und im weiteren Verlauf abflacht, bis sie linear ansteigt. Eine Radikalübertragung, zum Beispiel auf Monomer oder Lösungsmittel, führt zu einer stetigen Abnahme des Molmassenzuwachses.^[82]

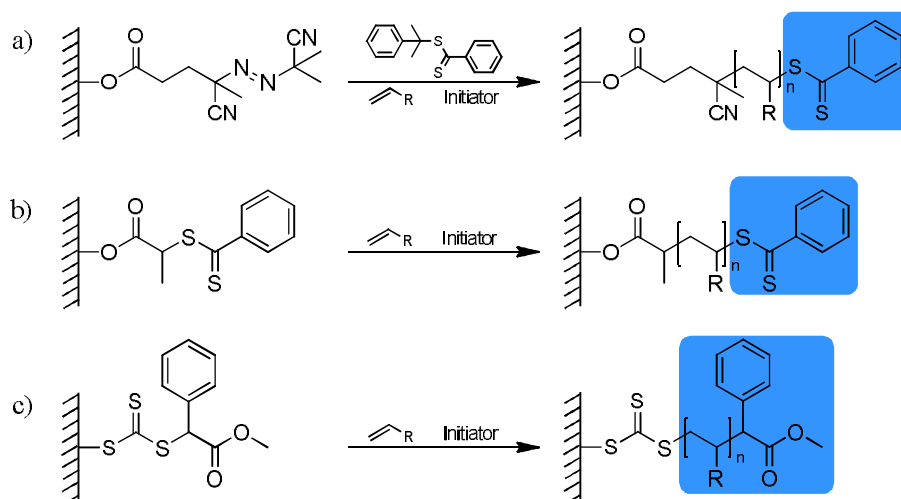
4.2.2. Möglichkeiten der Immobilisierung des CTA und ihre Auswirkungen

Ein CTA Molekül besteht aus drei Segmenten: der stabilisierenden Gruppe (Z), dem reinitierenden Rest (R) sowie der Radikalstabilisierenden Gruppe. Letztere sind in der Regel Dithioester, Trithiocarbonate, Xanthogenate, Dithiocarbamate.^[56] Während die R-Gruppe der Reinitierung dient, deren Effizienz unter anderem auch vom Monomer abhängt, dient die Z-Gruppe der Aktivierung oder Desaktivierung der Thiocarbonyl-Doppelbindung und beeinflusst somit den Übergangszustand.^[83,84] Folgende vier Eigenschaften werden von Moad et al.^[56] als wichtig für eine effiziente RAFT-Polymerisation beschrieben:

- Eine reaktive Thiocarbonyl-Doppelbindung mit hohen Additionsgeschwindigkeiten von Radikalen (k_{add} ist groß).
- Ein Angriff einer wachsenden Kette an einen CTA sollte zur bevorzugten Abspaltung der R-Gruppe, nicht der Polymerkette führen ($k_{\beta} \geq k_{\text{add}}$).
- Die Übergangszustände zerfallen schnell.
- Durch den Rest (R) findet eine effiziente Reinitierung statt.

Zur RAFT-Polymerisation an Oberflächen mittels *grafting-from* Technik gibt es drei mögliche Ansätze. Ist der Initiator an der Oberfläche verankert (Schema 2a), muss dieser nach der Initiierung zunächst mit einem CTA Molekül reagieren. Die Zugabe von freiem Initiator erhöht dabei die Anzahl an Radikalen im

System und garantiert dadurch die Polymerisation. Bei einem zu geringen Verhältnis von Initiator zu CTA würde dieser alle Radikale abfangen wodurch die Polymerisation zum Erliegen käme.^[85] Anstelle des Initiators kann auch der CTA über die Z- oder R-Gruppe an der Oberfläche immobilisiert werden (Schema 2b und c). Eine Verankerung mittels der Z-Gruppe bietet den Vorteil, dass das Polymer durch beispielsweise Hydrolyse an der Thiocarbonyl-Gruppe wieder von der Oberfläche gelöst werden kann. Im Gegenzug ergibt sich jedoch eine Abnahme der Pfropfdichte mit der Kettenlänge, da sich die gesamte Polymerkette zum Addieren weiteren Monomers von der Oberfläche löst und die Erreichbarkeit des CTA dadurch mit fortschreitender Polymerisation sinkt^[86,87], vergleichbar mit dem *grafting-to* Ansatz. Anders verhält es sich bei der Anbindung über die R-Gruppe. Bei der Spaltung des Übergangszustandes löst sich der CTA von der immobilisierten Polymerkette was zu Rekombinationen derselben mit anderen Radikalen und damit zur Verbreiterung der Molmassenverteilung führen kann.^[85] Eine Gemeinsamkeit besitzen alle drei *grafting-from*-Ansätze aus Schema 2. In allen Fällen muss zusätzlich freier CTA zugesetzt werden, im ersten Fall ist eindeutig, dass es ohne freien CTA zu keiner kontrollierten radikalischen Polymerisation kommt. Für die anderen beiden Fällen ergibt es sich, dass eine von der Oberfläche gelöste Radikal in der Lösung frei radikalisch (unkontrolliert) polymerisieren würde. Binden sie erneut an die Oberfläche, so ergibt sich eine breite Molmassenverteilung an der Oberfläche. Dies wird durch freien CTA vermieden. Gleichzeitig folgt daraus, dass auch immer freies Polymer in der Lösung entsteht.

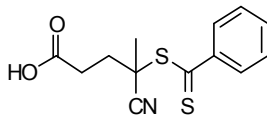


Schema 2: Vergleich der verschiedenen Pfropfmöglichkeiten für oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisationen. a) Immobilisierung des Initiators an der Oberfläche. b) Immobilisierung des CTA an der R-Gruppe. c) Immobilisierung des CTA an der Z-Gruppe (in Anlehnung an Barbey *et al.*^[85]). Die während der Polymerisation abgespaltenen Fragmente sind blau hinterlegt.

Neben den beschriebenen Einflüssen der unterschiedlichen *grafting-from*-Ansätze spielt die Struktur des zu modifizierenden Substrats eine entscheidende Rolle. Im „*confinement*“ (im Inneren) von porösen Materialien können Reaktionen völlig unterschiedlich ablaufen, als beispielsweise an der planaren Oberfläche dieser Materialien. Tom *et al.* konnten zeigen, dass die radikalische Polymerisation an den Porenwänden innerhalb von porösem Silika eine deutlich höhere Abbruchrate zeigt, als an der äußeren Oberfläche des Materials. Infolgedessen stagniert die Molmasse des Polymers innerhalb der Poren, während sie an den Außenflächen weiterhin steigt. Dies konnte auf die räumliche Nähe der Radikale an den konkaven Porenwänden zurückgeführt werden. Gleichzeitig konnten sie zeigen, dass eine Absenkung der Radikalkonzentration innerhalb der Poren zu einer Reduktion der Abbruchrate führte.^[88] Analog wurde dies auch schon für die ATRP gezeigt.^[89]

Aus der Vielzahl der bekannten und untersuchten CTAs^[53–56] wurde 4-Cyano-4-dithiobenzoylpentansäure (CDBP) (Schema 3) ausgewählt, da dieses eine sehr breite Akzeptanz gegenüber Acrylaten

und Methacrylaten, aber auch anderen Monomeren zeigt^[90] und zudem in vielen Systemen gut untersucht und kommerziell erhältlich ist^[53–56]. Weitere Gründe für die Nutzung von CPDB sind, die bekannten aktivierten NHS-^[91–93] und PFP-Estern^[94,95], die beide leicht an Nukleophile wie primäre Amine gekoppelt werden können, sowie die Untersuchungen von oberflächeninitiierten RAFT-Polymerisationen mit gebundenem CPDB mit anderen als den hier verwendeten Monomeren.^[91–93]



Schema 3: Strukturformel von 4-Cyano-4-dithiobenzoyl-pentansäure.

4.3. Membrancharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop und Konfokalmikroskopie

4.3.1. Rasterelektronenmikroskopie zur Kanalgrößenbestimmung

Eine Vielzahl an Methoden wurde in der Vergangenheit genutzt, um die Größe und Form der Nanokanäle zu bestimmen. Diese sind vor allem elektronenmikroskopische Methoden wie die (Feldemissions-) Rasterelektronenmikroskopie ((FE)REM)^[32,33,44] und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[7,8], aber auch andere, wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*)^[17,67] oder die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS, *small-angle X-ray scattering*).^[96]

In dieser Arbeit wurde sich auf die REM zur Bestimmung der Kanaldurchmesser beschränkt, da sich dies in der Vergangenheit als geeignete Methode erwiesen hat. Auf einem Probenträger können leicht eine große Zahl von Proben untergebracht werden, die im Vorfeld der Untersuchung nur mit einigen Nanometern Metall gesputtert werden müssen. Für SAXS-Messungen ist keine Probenvorbereitung nötig, allerdings wären hierbei längere Messzeiten für die Probe nötig. Weiter besteht das Problem, dass die Messungen bei zu breiten Kanalgrößenverteilungen nicht mehr trivial sind.^[96]

Der Aufbau eines Elektronenmikroskops ist dem eines Lichtmikroskops sehr ähnlich.^[97] In beiden Fällen wird ein elektromagnetischer Strahl durch Linsen auf einer Oberfläche gebündelt und die Sekundärbeziehungsweise rückgestreuten Elektronen geben Auskunft über die Topographie respektive Zusammensetzung der Probe. Bei einem Lichtmikroskop wird sichtbares Licht durch optische Linsen gebündelt auf einer Probe fokussiert und das Bild aus dem transmittierten oder reflektierten Licht erzeugt. Bei einem Elektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl durch magnetische Linsen gebündelt und auf der Probe fokussiert (Abbildung 15).

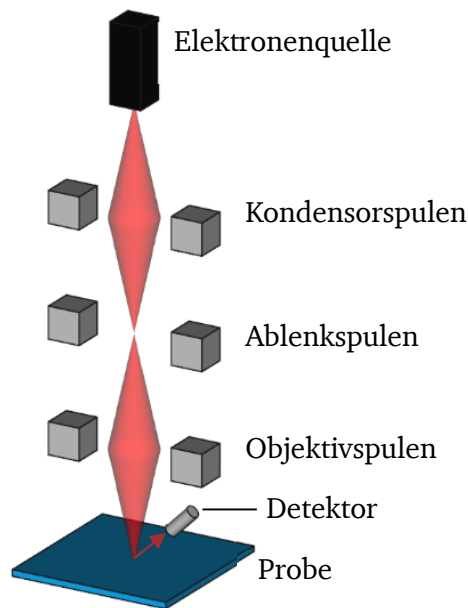


Abbildung 15: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (in Anlehnung an Scharnagel *et al.*^[19]).

Die Erzeugung des Bildes gestaltet sich hier jedoch komplexer. Durch das Auftreffen des Elektronenstrahls werden Sekundärelektronen frei, die aus der Oberfläche austreten und detektiert werden können. Da diese auf Grund der viel geringeren Energie im Vergleich zum Primärstrahl nur aus der obersten Schicht der Probe stammen können, werden sie am häufigsten genutzt und geben die Topographie der Probe sehr genau wieder. Steht die chemische Beschaffenheit im Fokus, werden die Rückstreuielektronen (BSE, *back scattered electrons*) verwendet. Hierbei handelt es sich um Elektronen die aus dem Primärstrahl stammen und von der Probe zurückgestreut werden. Sie stammen aus einer tieferen Schicht der Probe und besitzen eine höhere Energie. Da schwere Atome die Elektronen des Primärstrahls stärker zurückstreuen als leichte, kann auf Grund der Signalintensität auf unterschiedliche Elemente rückgeschlossen werden. Aus diesen Informationen lässt sich ein Kontrastbild erzeugen, das die Elementverteilung abbildet. Der wichtigste Unterschied zwischen beiden Mikroskopiemethoden liegt in der Auflösung. Da diese vornehmlich von der Wellenlänge des elektromagnetischen Strahls abhängt, lassen sich mittels Elektronenmikroskopie deutlich kleinere Strukturen auflösen, da Elektronen eine um Größenordnungen geringere Wellenlänge besitzen.^[97]

Die Kanalgröße lässt sich mittels Bildbearbeitungssoftware leicht ermitteln. Die hier verwendet Freeware *ImageJ*, bietet eine äußerst umfangreiche Auswahl an Messoptionen und Parametern über die, die Kanaldurchmesser leicht vermessen werden können. Abbildung 16 zeigt beispielhaft Markierungen, zwischen denen die Kanaldurchmesser bestimmt wurden. Zur Bestimmung des mittleren Kanaldurchmessers einer Membran wurden 10 – 20 Kanäle vermessen und gemittelt. Für jeden Kanal wurden zwei möglichst orthogonale Durchmesser bestimmt.

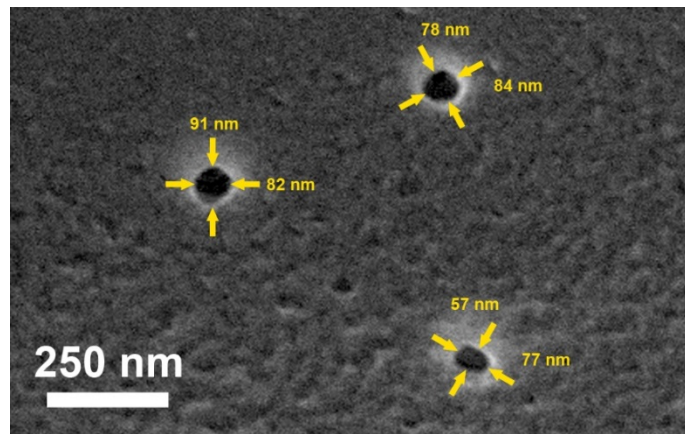


Abbildung 16: Beispielhafte Markierungen von Kanälen, zwischen denen die Kanaldurchmesser bestimmt wurden, inklusive der bestimmten Werte.

4.3.2. Konfokalmikroskopie zur Kanaldichtebestimmung

Beim Beschuss der Polymerfolie mit Schwerionen an der GSI, Darmstadt, kann die Fluenz (Anzahl durchgetretener Ionen pro cm^2), die mit der Kanaldichte in der Folienoberfläche korreliert, recht genau kontrolliert und beim gewünschten Wert gestoppt werden. Dennoch reicht die Angabe der Größenordnung für die hier durchgeführten Experimente nicht aus und muss genauer bestimmt werden. Hierfür gibt es zwei Ansätze. Eine Möglichkeit besteht darin, mittels REM eine Fläche zu kartographieren und die enthaltenen Kanäle zu zählen. Aus Gründen der Zeiteffizienz und der Genauigkeit ist dies allerdings nicht sinnvoll. Zur Bestimmung der Kanaldichte werden deutlich mehr Kanäle benötigt als zu ihrer Größenbestimmung. Auch Bereiche die keine Kanäle enthalten, müssen berücksichtigt werden, diese können bei der Größenbestimmung ignoriert werden. Insgesamt ergibt sich daraus ein deutlich größerer zeitlicher Aufwand, um die benötigten Daten zu sammeln. Eine sehr effiziente Alternative bietet die Konfokalmikroskopie (CLSM, confocal laser scanning microscopy) durch die Kombination aus starker Vergrößerung, hoher Lichtausbeute und Fokussierung auf eine Ebene. Aus dieser Kombination bietet sich die Möglichkeit sehr viele Kanäle auf einmal aufzunehmen und so mit einem einzelnen Bild bereits eine Fläche abzubilden, für die mittels REM sehr viele einzelne Bilder nötig sind. Cuscito *et al.*^[98] konnten bereits 2007 zeigen, dass sich fluoreszenzmarkiertes Polymer in Kanälen von 20 – 50 nm mittels CSLM visualisieren lassen.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits das Prinzip eines Lichtmikroskops kurz eingeführt. Konfokalmikroskope arbeiten nach einem anderen Prinzip der Probenbelichtung und Bildgebung. Während bei einem gewöhnlichen Mikroskop die gesamte Probe belichtet und nur das von der Probe reflektierte oder transmittierte Licht zur Visualisierung fokussiert wird, geschieht dies bei der CLSM mit dem Licht in beiden Richtungen. Sowohl der Strahl, der auf die Probe trifft, als auch der zurückkehrende Strahl, werden gebündelt. Dies erlaubt es nur den Teil der Probe abzubilden, der sich im Fokus der Lichtstrahlen befindet. Zusätzlich kann über eine Blende, das sogenannte *pinhole* Streulicht, das sich außerhalb des Fokusses befindet, entfernt werden, was zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses führt. Aus der Fokussierung des Lichts auf einen kleinen Punkt leitet sich die Notwendigkeit ab, das Bild durch rastern der Probe Pixel für Pixel zu erzeugen. Jedoch beschränkt sich dies nicht allein auf die XY-Ebene, sondern verschiedene Ebenen können nacheinander gemessen und so ein Bildstapel (X-Y-Z) erzeugt werden, der es ermöglicht Proben dreidimensional abzubilden oder Bilder mit sehr guter Tiefenschärfe zu erhalten. Anwendung findet das CLSM sehr häufig in Kombination mit Lasern als anregendes Licht und fluoreszierenden Farbstoffen in der Biologie. Verschiedene Farbstoffe, mit

speziellen funktionellen Gruppen zur gezielten Anfärbung von Zellbestandteilen, sind kommerziell erhältlich. Diese ermöglichen die Visualisierung von bestimmten Regionen oder Bestandteilen, aber auch von Vorgängen (*in vivo* Mikroskopie) innerhalb von Zellen.^[99]

Kanaldichten lassen sich auf diese Weise leicht bestimmen. Enthält die Funktionalisierung keine fluoreszierenden Komponenten, kann die Membran auch in einer Lösung eines fluoreszenten Farbstoffs inkubiert werden. Zur Berechnung der Kanaldichten wurden die Kanäle pro Bild gezählt, und bezogen auf die Fläche, umgerechnet in die von dem GSI angegebene Einheit Kanäle pro cm^2 . Für jede Probe wurden fünf, mindestens jedoch vier Bilder ausgewertet. Ausgezählt wurden die Kanäle händisch für Membranen mit 10^6 Kanäle pro cm^2 , und automatisiert über das *ImageJ* Plugin *TrackMate* bei 10^8 Kanälen pro cm^2 . Bei Artefakten die von Verunreinigungen der Membran, oder Einschlüssen herrühren, wurden diese Bereiche sowohl beim Auszählen der Kanäle, als auch beim Bestimmen der Fläche ignoriert. Abbildung 17 zeigt für beide Sollkanaldichten sowohl eine original (a, b), als auch eine für das Auszählen präparierte (c), beziehungsweise von *ImageJ* ausgezählte (d), Aufnahme. Sollte an den ausgeschlossenen Bereichen fehlerhaft Kanäle erkannt worden sein, werden diese händisch vom Ergebnis subtrahiert.

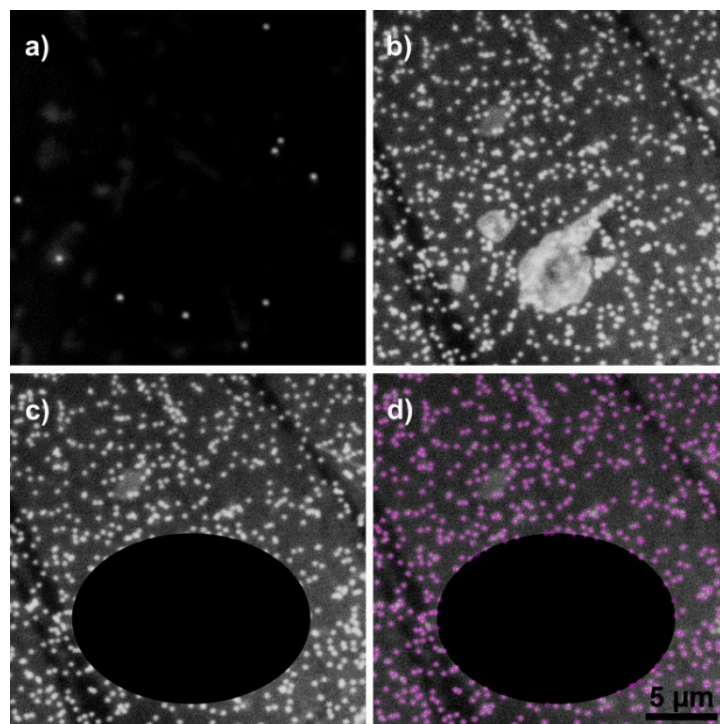


Abbildung 17: Original konfokalmikroskopische Aufnahmen einer Membran der Kanaldichten 10^6 Kanäle pro cm^2 (a), sowie einer Membran der Kanaldichte 10^8 Kanäle pro cm^2 im Original (b), nach Ausschluss von Verunreinigungen (c) und nach softwaregestützter Auswertung, die Kanäle wurden automatisch von der Software violett markiert (d).

4.4. Untersuchung des Stofftransports

Zur Untersuchung der Transporteigenschaften und Permeabilität von Membranen gibt es unterschiedliche Methoden. Basierend auf verschiedenen äußeren Triebkräften lassen sie sich entsprechend der gemessenen Antwort einteilen. Eine äußere Spannung kann einen Iontentransport induzieren, der als Strom gemessen werden kann (vergleiche hierzu Kapitel 3.4.1). Bei einer elektroaktiven Membran, eine beispielsweise direkt auf eine Elektrode aufgebrachte Membran, kann diese eine Redoxreaktion induzieren, die ebenfalls aus dem Strom charakterisiert werden kann. Konzentrationsgradienten führen

zu einem passiven Transport durch Diffusion (vergleiche Kapitel 3.4.2), wohingegen Druckdifferenzen zu einem aktiven Transport führen.^[100–103] Die hier aufgeführten Methoden eignen sich jedoch nicht alle für die zu untersuchenden Membranen. Ionenspurgeätzte Membranen sind freistehend und zur Untersuchung von Redoxreaktionen müsste eine Elektrode aufgebracht werden. Um hier eine dichte Schicht zu erzeugen, eignet sich das Sputtern von Metallfilmen. Invasive Schritte sollen jedoch so weit möglich vermieden werden. Nichtinvasiv ist das Anlegen einer Druckdifferenz an der Membran, ausschlaggebend für den benötigten Druck ist hierbei der Kanaldurchmesser. Aufgrund des kapillaren Gegendrucks steigt dieser mit abnehmendem Durchmesser. Mit Durchmessern im Bereich von 40 - 100 nm entsprechen die untersuchten Membranen denen, die für Ultrafiltrationen verwendet werden.^[46] Gängige Drücke sind in diesem Bereich 1 – 10 bar^[46], woraus sich ein aufwendiger apparativer Aufwand ergibt. Aus diesen Gründen wurden die verwendeten Membranen nur mit den nachfolgend näher behandelten, nichtinvasiven Methoden charakterisiert.

4.4.1. Strom-Spannungs-Charakteristik (IV-Kurven)

Wird eine äußere Spannung an zwei mit Elektrolytlösung gefüllte Kammern angelegt, die durch eine Membran getrennt werden, lässt der messbare Strom Rückschlüsse auf die Geometrie und Größe der Nanokanäle zu. Auf diesem Weg lassen sich Einzelkanalmembranen sehr gut charakterisieren, da der fließende Strom direkt vom Durchmesser abhängig ist. Wird die Elektrolytlösung als elektrischer Leiter angenommen, stellt der Kanal in der Membran einen Widerstand auf Grund der Querschnittsänderung dar. Hieraus lässt sich der Zusammenhang von Strom und Durchmesser leicht aus dem Ohmschen Gesetz, der spezifischen Leitfähigkeit und der Formel des Volumens eines Zylinders, beziehungsweise Kegels für zylindrische (Gleichung 6)^[77] und konische (Gleichung 7)^[76] Kanäle, ableiten.

$$d = \sqrt{\frac{4LI}{\pi\kappa U}} \quad \text{Gl. 6}$$

$$d = \frac{4LI}{\pi\kappa UD} \quad \text{Gl. 7}$$

Zur Berechnung werden die angelegte Spannung U , der gemessene Strom I , die Stärke der Membran L , sowie die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung κ sowie für konische Kanäle der Durchmesser der großen Kanalöffnung D benötigt.

Zylindrische Kanäle zeigen lineare IV-Kurven^[72], da die Oberflächenladung an allen Stellen des Kanals gleichmäßig auf die Ionen wirkt. Durch Aufladen und Neutralisieren der Oberfläche lässt sich nur die Steigung der Kurve und somit der maximale Strom für einen gegebene Spannung verändern. Aus der Kurve selbst kann jedoch nicht direkt auf die Ladung des Kanals geschlossen werden. Konische Kanäle hingegen zeigen eine sogenannte *rectification* zu Deutsch Gleichrichtung.^[104] Das bedeutet, dass sich die Kanäle wie Dioden verhalten, in einer Richtung fließt erheblich mehr Strom als in der anderen. Dieser Effekt wird durch die geladene Spitze des Kanals erzeugt, an der die Oberflächenladung wesentlich stärker auf die passierenden Ionen wirkt, als an der großen Öffnung. Der in Abbildung 18 angedeutete Stromfluss resultiert aus der Änderung der Leitfähigkeit der Kanäle durch Anlegen einer äußeren Spannung. Im Fall eines zylindrischen Kanals strömen Ionen von einer Seite in den Kanal nach, wenn sie auf der anderen Seite durch die anliegende Spannung herausgezogen werden. Durch die Asymmetrie eines konischen Kanals verhält es sich bei diesen anders. In dem in Abbildung 18 gezeigten negativ geladenen Kanal liegen an dessen Spitze fast ausschließlich Kationen vor. Beim Anlegen einer positiven Spannung (Abbildung 18 Mitte) an der großen Kanalöffnung kommt es zu einer Verarmung der Ionen im Kanal, da durch die Abschirmung an der Spitze kaum neue Anionen nachströmen können. Dies führt

gleichzeitig zu einer Verarmung der Kationen und somit zu einer Reduktion der Leitfähigkeit. Bei umgekehrter Polung (Abbildung 18 rechts) werden die Anionen in den Kanal gezogen, da Kationen durch die Spitze in den Kanal einströmen können, kommt es zu einem Anstieg der Ionenkonzentration und somit der Leitfähigkeit.^[105]

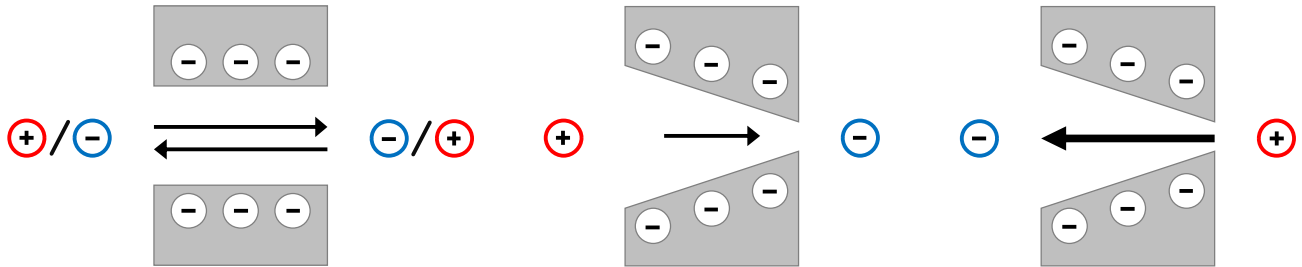


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Stromflussrichtungen und ihrer Stärken für einen zylindrischen Kanal (links), sowie einen konischen Kanal (mittig und rechts), in Abhängigkeit der Polarisierung (rot/blau) der äußeren Spannung (in Anlehnung an Perez *et al.*).^[105]

Für Multikanalmembranen lassen sich diese Zusammenhänge nicht ausnutzen, da zu viele störende Faktoren auf den gemessenen Strom wirken. Hier kommt es zu einer Akkumulation der Fehler, sodass die erhaltenen Kurven keine direkten und spezifischen Aussagen zulassen. Höchstens Trends lassen sich hieraus ableiten, wenn eine Membran über mehrere Funktionalisierungsschritte hinweg betrachtet wird.

Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik wird, wie in Abbildung 21 gezeigt, in PTFE-Zellen, sowie unter Verwendung eigens hergestellter Goldelektroden, durchgeführt. Unter Verwendung von gepufferten KCl-Lösungen wird, neben dem Vergleich verschiedener Membranen, ebenfalls der Einfluss des pH-Wertes untersucht. Um störende elektromagnetische Einflüsse von außen zu vermeiden, wird eine elektrische Abschirmung mittels eines geerdeten Kupferkäfigs gewährleistet. Durch den verwendeten Potentiostaten Metrohm Autolab PGSTAT302N wurde eine Dreiecksspannung (Abbildung 19 links) angelegt und der resultierende Strom (Abbildung 19 Mitte) als Antwort gemessen. Durch Auftragung des Stroms gegen die angelegte Spannung, werden die IV-Kurven erhalten (Abbildung 19 rechts). Der dafür nötige Zwei-Elektroden-Aufbau wird durch die Verbindung der Arbeits- und Sensorelektrode beziehungsweise der Gegen- und Referenzelektrode wie vom Hersteller vorgegeben, realisiert. Die zu messende Größe, der Strom, wird zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode gemessen, während die angelegte Spannung zwischen Sensor- und Referenzelektrode gemessen wird.

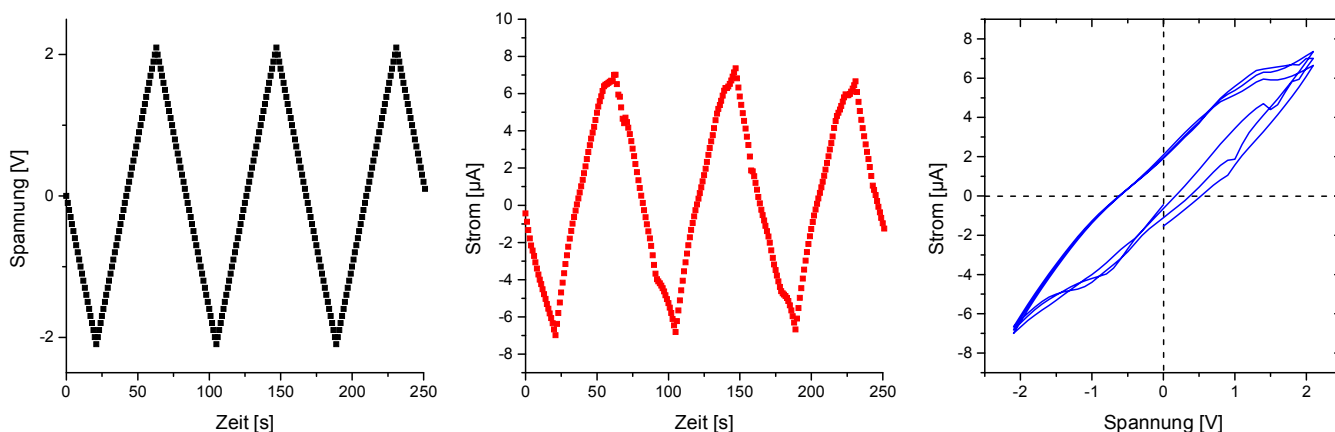
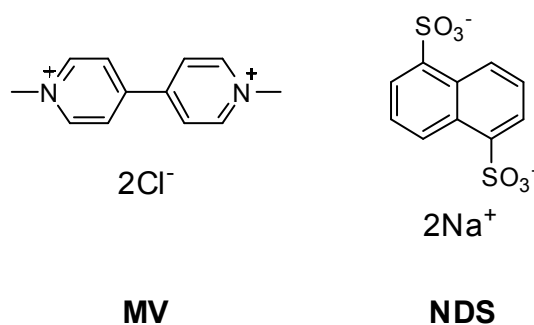


Abbildung 19: Exemplarische Darstellung der zur Messung der IV-Kurven angelegten Dreiecksspannung (schwarz), der Strom (rot) und der daraus resultierenden IV-Kurve (blau) einer Multikanalmembran.

4.4.2. Analyse des Stofftransports durch *inline*-UV/Vis-Spektroskopie

Der Transport geladener, wie auch ungeladener, Farbstoffmoleküle zur Charakterisierung von ionenspurgeätzten Membranen wurden in der Vergangenheit schon vielfach eingesetzt.^[106,75,107,41] Der Grundaufbau dieses Experimentes wurde auf Grund seiner Akzeptanz übernommen. Bereits in der Literatur^[35,41,75,107,108] wurden die Farbstoffe Methylviologendichlorid (MV) und Dinatrium-1,5-naphthalendisulfonat (NDS) (vergleiche Schema 4) wegen ihrer hohen Ähnlichkeit gewählt. Beide Farbstoffe besitzen durch ihre zwei aromatischen Ringe eine sehr ähnliche Struktur und hydrophobe Eigenschaften, besitzen die gleiche Ladungszahl, sind jedoch entgegengesetzt geladen. Darüber hinaus besitzen sie sehr ähnliche molekulare Volumina^[35] und Diffusionskoeffizienten^[35,109,110].



Schema 4: Strukturformeln der beiden Farbstoffe MV (links) und NDS (rechts).

Das in der Literatur beschriebene Experiment weist jedoch einige Nachteile auf. Um diese verstehen zu können, muss zunächst einmal der Ablauf geklärt werden. Die in Kapitel 3.1 beschriebene Messzelle wird einseitig mit einer Lösung des Farbstoffs befüllt, während die andere Seite reines Lösungsmittel enthält. Anschließend wird in definierten Zeitabständen eine Probe entnommen und das entnommene Volumen durch frisches Lösungsmittel ersetzt. Aus diesem Vorgehen ergeben sich die nachfolgend diskutierten Limitierungen. Zunächst ist die händische Probenentnahme sehr zeitintensiv und fehleranfällig. Alle Schritte müssen immer akkurat ausgeführt werden, um den eventuellen Fehler konstant zu halten. Dies gilt insbesondere für parallel durchgeführte Experimente. Ebenso zeitintensiv ist die nachträgliche Messung aller Proben. Unter Berücksichtigung der Grenzfälle sehr schneller und sehr langsamer Diffusion, bei denen das Zeitintervall der Probenentnahme sehr kurz oder lang ist, erhöhen sich die Faktoren, die die Handhabung erschweren und die Aufmerksamkeit fordern. Am stärksten wiegt jedoch

der Verdünnungsfehler. Näher wird darauf auch in Kapitel 6.1 eingegangen. Die daraus resultierenden Abweichungen sind ausschlaggebend dafür gewesen, den Aufbau des Experimentes nach Diskussion mit Herrn M. Sc. Mathias Stanzel aus dem Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Andrieu-Brunsen zu überdenken und nach Dalvie *et al.* ^[111] zu optimieren (Abbildung 20).

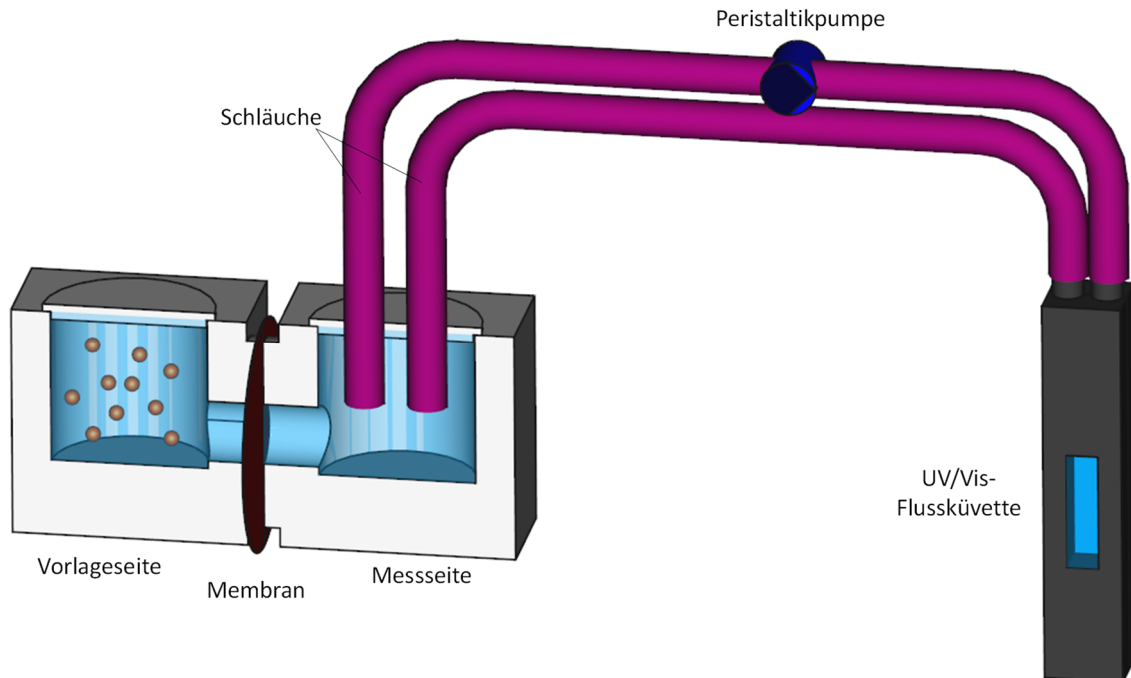


Abbildung 20: Querschnitt durch ein 3D-Modell der Messzelle inklusive der neuen Erweiterung zur *inline*-Messung des diffusiven Transports. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Rührfische der beiden Messkammern nicht dargestellt.

An Stelle der manuellen Probennahme wird eine Peristaltikpumpe integriert, die den Inhalt der Messzelle kontinuierlich zwischen der PTFE-Kammer und einer Flussküvette zirkuliert. Platziert in einem UV/Vis-Spektrometer, erlaubt die Flussküvette die Konzentrationsbestimmung der Messeite, ohne in das System einzugreifen. Neben der Eliminierung des Verdünnungsfehlers, besitzt das neue System weiter die Vorzüge, dass es erheblich zeiteffizienter abläuft, da weder Proben entnommen, noch nachträglich vermessen werden müssen. Darüber hinaus kann der Fehler in der Konzentrationsbestimmung durch *inline*-Messungen minimiert und falls erforderlich auch eine Analytik automatisiert werden.

5. Herstellung und Charakterisierung der polymerfunktionalisierten Membranen

5.1. Kanäle ätzen & charakterisieren

Zum Vergleich der Membranen untereinander ist es unerlässlich sowohl den Kanalradius wie auch die Kanaldichte zu kennen. Ein quantitativer Vergleich ist nur anhand einer normierten Größe möglich. Ohne die Werte für Kanalradien und Kanaldichten ist es jedoch nicht möglich die aus IV-Kurven und UV/Vis-Messungen erhaltenen Daten in eine solche Größe zu überführen. Lediglich Veränderungen innerhalb einer Membran können über mehrere Funktionalisierungsschritte verfolgt und somit qualitativ verglichen werden. Die beiden Werte definieren die zur Diffusion verfügbare Fläche und müssen somit Berücksichtigung finden, da ein Bezug auf die vermessene Membranfläche nicht ausreicht. Ändert sich der Durchmesser oder die Kanaldichte innerhalb dieser Fläche, so verändert sich ebenfalls die Transportrate. Membranen bei denen sich beide Parameter unterscheiden, könnten gleiche Transportraten aufweisen, jedoch unterschiedliche Eigenschaften besitzen.

5.1.1. Kanaldurchmesser

PET als Kunststoff besitzt eine teilkristalline und somit im Hinblick auf die Morphologie heterogene Materialstruktur. Auf Grund der Dichteunterschiede der amorphen und kristallinen Bereiche, ist davon auszugehen, dass sich die Ätzrate in beiden Bereichen unterscheidet. Unter dieser Annahme sind bei gleichen Bedingungen unterschiedliche Durchmesser und Durchbruchzeiten für verschiedene Kanäle zu erwarten. Die Länge der Kristalle liegt unterhalb der Lichtwellenlänge, woraus die Transparenz der Folie resultiert. Somit erstreckt sich ein Kristall nur über einen kurzen Bereich der Kanäle, sodass die Ätzrate im Basismaterial nicht überall den gleichen Wert annimmt. In Summe ergeben sich daraus variierende Kanaldurchmesser sowohl innerhalb einer Membran, als auch zwischen verschiedenen Membranen. Eine Verteilung der Durchmesser ist daher für jede Membran zu erwarten, ebenso wie eine Abweichung der mittleren Kanaldurchmesser verschiedener Membranen.

Nguyen *et al.* fanden für PET eine Ätzrate von $5,4 \text{ nm min}^{-1}$ für Membranen einer Stärke von $12 \mu\text{m}$ in 2 M Natronlauge bei 50°C .^[75] Kanäle können nicht beliebig klein erzeugt werden, da der Durchbruch des Kanals durch die Membran eine gewisse Zeit benötigt. Zur Ermittlung der möglichen Radien in Membranen einer Stärke von $36 \mu\text{m}$ wurden die Ätzraten von 2 M und 4,5 M Natronlauge bei 50°C bestimmt, Abbildung 21.

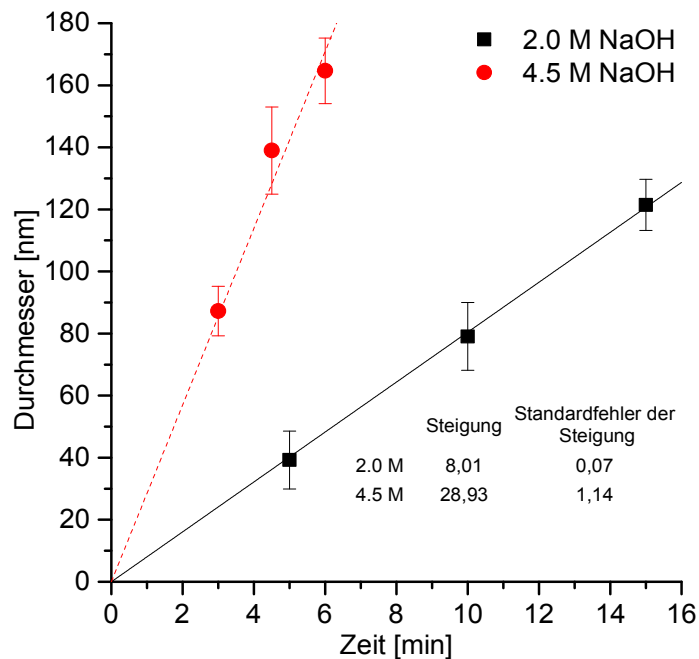


Abbildung 21: Abhängigkeit der erzeugten Kanaldurchmesser von der Zeit und der Konzentration der Ätzlösung. Die Werte für 2 M Natronlauge sind in Schwarz, die für 4,5 M Natronlauge in Rot, dargestellt.

Für 2 M Natronlauge konnte eine Ätzrate von $8,0 \pm 0,1 \text{ nm min}^{-1}$ und für 4,5 M Natronlauge $28,9 \pm 1,1 \text{ nm min}^{-1}$ ermittelt werden. Diese weichen deutlich von den Literaturwerten ab, konnten aber wiederholt reproduziert werden, so dass für alle weiteren Untersuchungen eine Ätzrate von $8,0 \text{ nm min}^{-1}$ verwendet wurde, um den Fehler gering zu halten. Die beobachtete Abweichung von den Literaturwerten kann viele Ursachen besitzen. Beispielsweise wirken sich die Zeitspanne zwischen der Bestrahlung und dem Ätzprozess, das Folienmaterial sowie die Energie und Art der Ionen mit denen die Folien bestrahlt wurden auf das Ätzen aus.

Als Zieldurchmesser wurden 40 nm und 100 nm ausgewählt, da sich beide Kanaldurchmesser theoretisch mit kurzen Polymerketten (50 - 175 Wiederholungseinheiten) ausfüllen lassen, auch wenn diese nicht als Bürsten gestreckt vorliegen. Auf Grund der angestrebten Durchmesser wurde 2 M Natronlauge als Ätzlösung gewählt, da hier Ätzzeiten von 5 und 12,5 Minuten als praktikable Zeiten benötigt werden. Mit 4,5 M Natronlauge könnten die Kanäle zwar schneller hergestellt werden, jedoch führt eine Abweichung der Ätzzeit wie bereits ausgeführt, zu größeren Fehlern.

Zunächst wurde untersucht, wie viele Kanäle nötig sind, um eine verlässliche Aussage über den Durchmesser treffen zu können. Mit Hilfe des REM wurden hierzu jeweils 2 Folien nach je 5 und 12,5 Minuten Ätzzeit untersucht. Um auszuschließen, dass neben der Ätzzeit auch die Kanaldichte einen Einfluss besitzt, wurden zusätzlich zwei verschiedene Kanaldichten, von rund 10^6 und 10^8 Kanälen pro cm^2 , verwendet. Bei allen Membranen wurden mindestens 65 Kanäle gefunden und deren Durchmesser bestimmt. Anschließend wurden sie in der Reihenfolge, in der sie am REM aufgenommen wurden, gemittelt und die Standardabweichungen berechnet. Aufgetragen wurden die mittleren Kanaldurchmesser mit den zugehörigen Standardabweichungen, gegen die Anzahl gemittelter Kanäle in Abbildung 22.

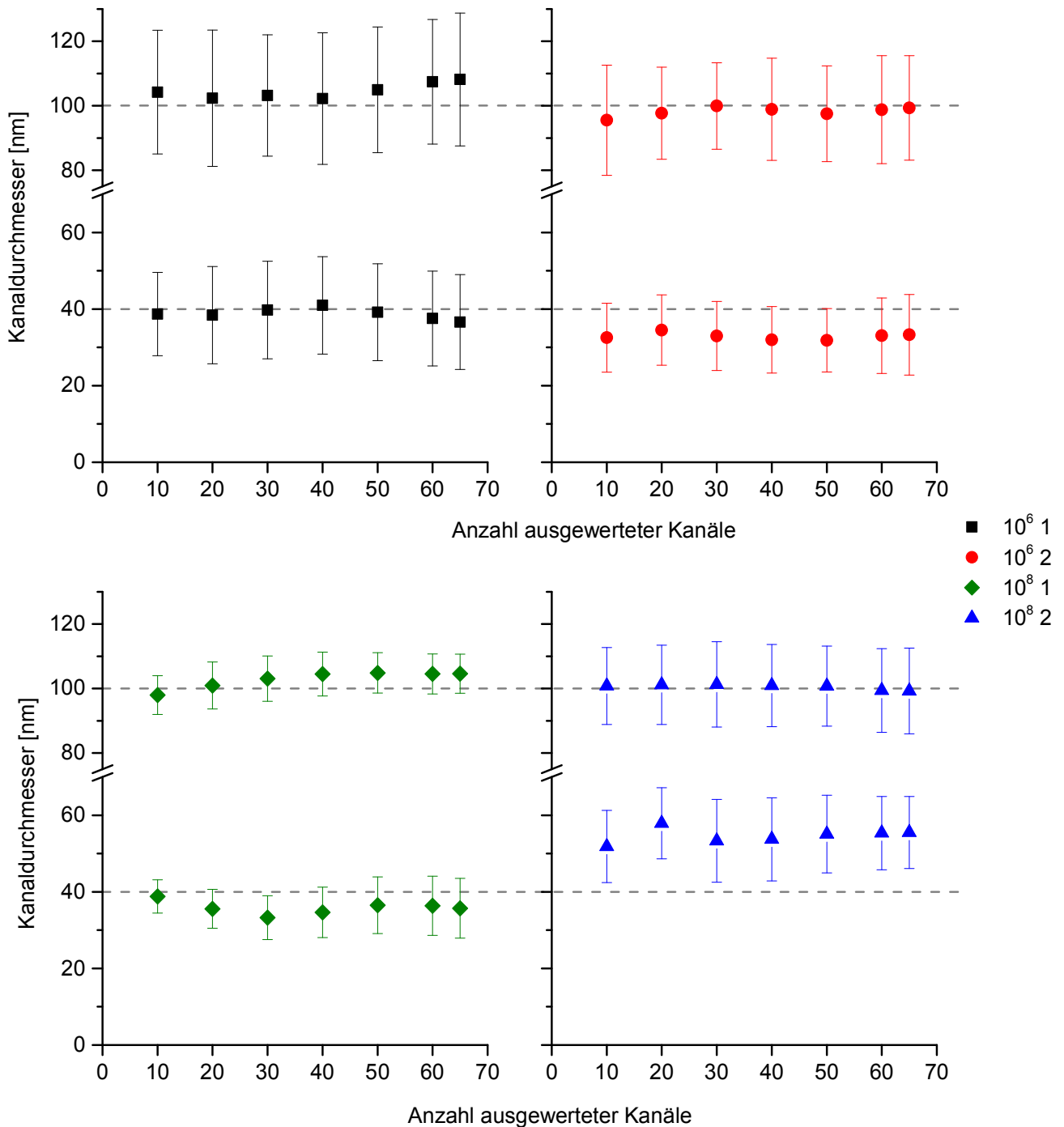


Abbildung 22: Vergleich des mittleren Kanaldurchmessers von je zwei Membranen mit Solldurchmessern von 40 nm und 100 nm (gestrichelte Linien) je Kanaldichten von 10^6 Kanälen pro cm^2 (schwarz und rot) und 10^8 Kanälen pro cm^2 (grün und blau) in Abhängigkeit der Anzahl ausgewerteter Kanäle. Die Auftragung erfolgte der Übersichtlichkeit halber aufgetrennt in 4 Graphen.

Während aus Abbildung 22 ersichtlich wird, dass mit zunehmender Anzahl der ausgewerteten Kanäle die Werte, sowohl der Durchmesser, als auch der Standardabweichungen geringfügig schwanken, zeigt der Vergleich größere Absolutwerte der Standardabweichung als Schwankungen der Durchmesser. Die größten Schwankungen mit etwa ± 5 nm liegen bei der Membran 3 mit 10^6 Kanälen pro cm^2 und der Membran 2 mit 10^8 Kanälen pro cm^2 vor. Zugleich besitzen sie Standardabweichungen von 20 und 10. Diese als Fehler angenommen, schließen die Abweichungen der Messwerte deutlich ein. Selbst die geringste der hier gemessenen Standardabweichungen von 4 (Membran 1 mit 10^8 Kanälen pro cm^2) stellt einen akzeptablen Fehlerwert dar. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass ein Auszählen zwischen

10 und 20 Kanälen einen guten Mittelweg zwischen akzeptablem Fehler und Messaufwand darstellt, um in Kombination mit der Standardabweichung, den mittleren Durchmesser zu beschreiben.

Eine Auffälligkeit, die sich in Abbildung 22 zeigt, ist die starke Streuung der mittleren Durchmesser um die Erwartungswerte (gestrichelte Linien). Völlig unerheblich für diesen Effekt scheint die Kanaldichte zu sein, wohingegen der angestrebte Durchmesser ausschlaggebend wirkt. Während die prozentualen Abweichungen mit dem Durchmesser abnehmen, zeigen die absoluten Werte eine sehr große Ähnlichkeit. Beides ist zu erwarten und lässt sich durch den Ätzprozess erklären. Auf der einen Seite führen die bereits erwähnten Materialheterogenitäten (Morphologie) zu verschiedenen Ätzraten in den Kanälen, auf der anderen Seite ist anzunehmen, dass das Ätzen nicht an allen Kanälen instantan startet sondern es zu geringen Verzögerungen bei einzelnen Kanälen kommt. Auf Grund dieses kinetischen Verhaltens ergibt sich kurz nach Beginn des Ätzvorgangs ein absoluter Fehler, der über den gesamten Prozess mehr oder weniger konstant bleibt. Der konstante Fehler und der sich mit der Zeit ändernde Durchmesser führen bei großen Durchmessern zu geringen prozentualen Fehlern. Werden hierzu die Abweichungen vom Erwartungswert der kleinen Durchmesser von circa -8 nm bis +15 nm mit denen der großen Durchmesser von etwa -5 nm bis +13 nm verglichen, ergeben sich näherungsweise die gleichen absoluten Fehler, die prozentuale Abweichung nimmt jedoch ab. Weitere Einflussfaktoren sind zudem die Lagerzeit zwischen Ionenbeschuss und Ätzung, die Dauer der Sensibilisierung und deren zeitlicher Abstand zur Ätzung, sowie die genaue Konzentration und Temperatur der Ätzlösung. Auf das Alter der Proben kann kein Einfluss genommen werden, hier besteht eine Abhängigkeit von der GSI, die die Folien zur Verfügung gestellt haben. Alle weiteren Einflussfaktoren wurden weitestgehend konstant gehalten. So erfolgte die Sensibilisierung in der Regel immer nach dem gleichen Prozedere: Die Folien wurden mit UV-Licht einseitig bestrahlt, nach dem Wenden erneut bestrahlt und am nächsten Tag direkt vor dem Ätzen in DMF eingelegt. Mögliche Fehlerquellen sind einerseits Abweichungen in der Belichtungszeit, andererseits die Lagerzeiten. So konnte es vorkommen, dass aus zeitlichen Gründen, Folien gleichzeitig bestrahlt, aber nicht am gleichen Tag geätzt wurden. Um die Ätzbedingungen konstant zu halten, wurde die Natronlauge für jeden Foliensatz frisch angesetzt. Dennoch kann es über die Dauer der Ätzprozesse vorgekommen sein, dass auf Grund von Verdampfen des Wassers eine geringfügige Aufkonzentration der Natronlauge stattfand.

Die für die nachfolgenden Experimente hergestellten Kanaldurchmesser sind in den Abbildung 23 - 25 chronologisch vergleichend dargestellt. Jeder Datenpunkt entspricht hierbei dem zuvor festgelegten Auswertungsprotokoll.

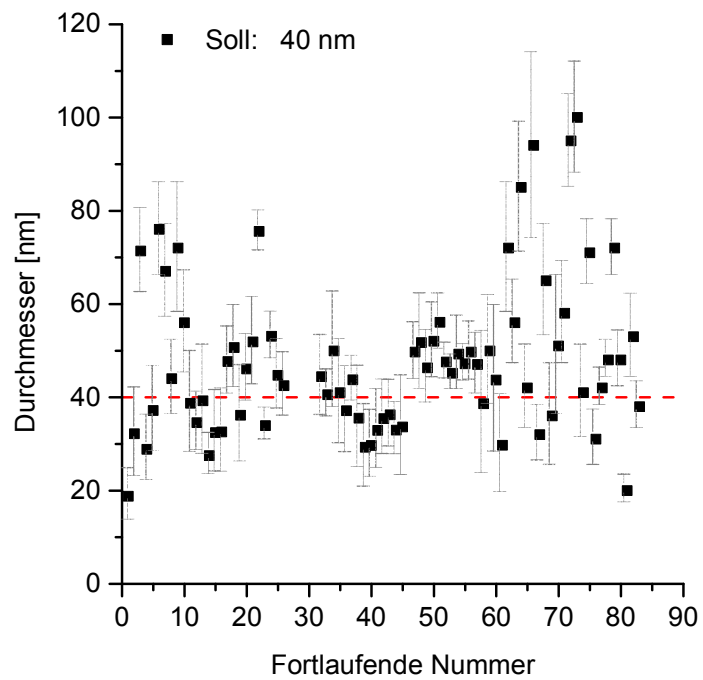


Abbildung 23: Vergleich der Membranen mit Solldurchmessern (gestrichelte Line, rot) von 40 nm.

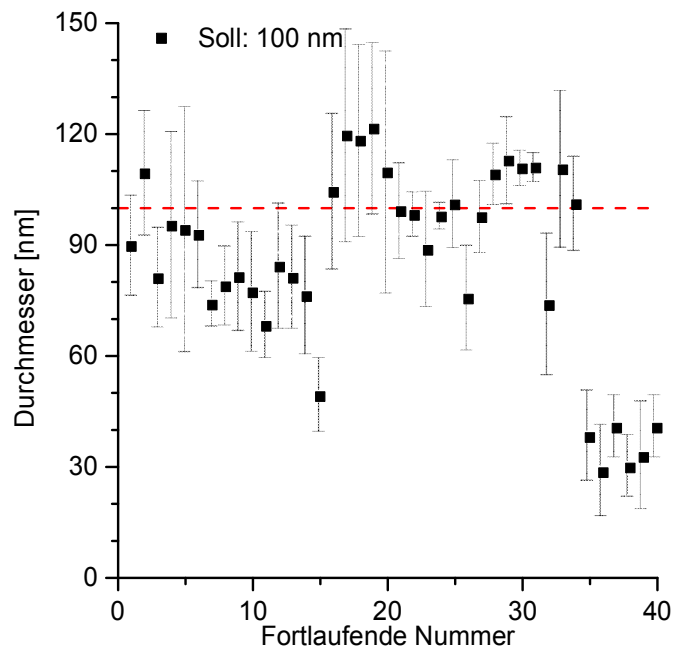


Abbildung 24: Vergleich der Membranen mit Solldurchmessern (gestrichelte Line, rot) von 100 nm.

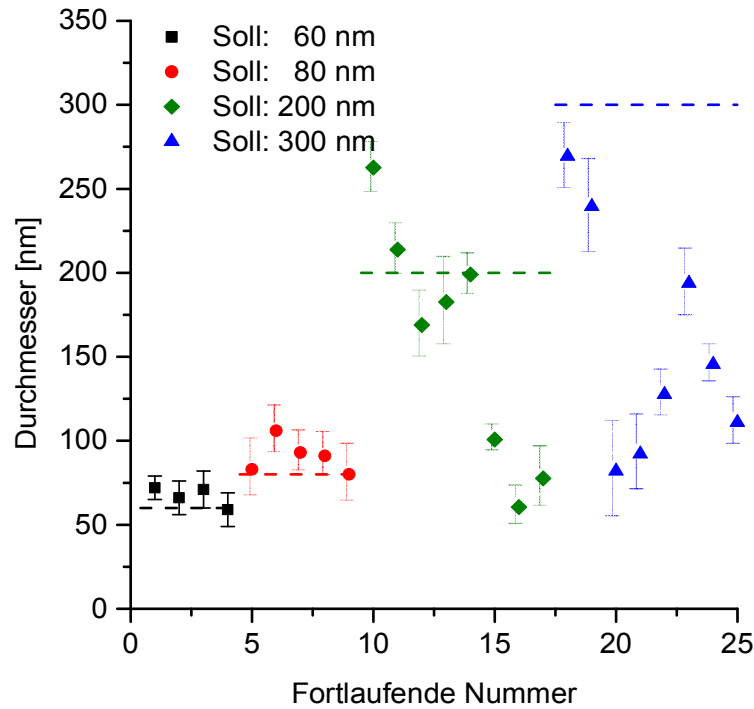


Abbildung 25: Vergleich der Membranen mit Solldurchmessern von 60 nm (schwarz), 80 nm (rot), 200 nm (grün) und 300 nm (blau), die Solldurchmesser sind in den entsprechenden Farben als gestrichelte Linien dargestellt.

Aus allen drei Auftragungen lässt sich die zuvor bereits erwähnte Verteilung der Durchmesser noch deutlicher erkennen und es wird ersichtlich, warum die späteren Messwerte mit diesen korrigiert werden müssen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Bei einem Solldurchmesser von 40 nm (Abbildung 23) streuen besonders die ersten und letzten Membranen extrem, gleiches gilt für den Solldurchmesser von 100 nm (Abbildung 24). Bei diesen Membranen ist jedoch die große Verteilung innerhalb einer Membran problematisch. Sehr extrem ist die Verteilung bei den Solldurchmessern 200 nm und 300 nm (Abbildung 25), beide zeigen eine Streuung von rund 75 nm bis 270 nm.

Als Beispiel ergeben sich aus einer Abweichung von 1 % respektive 5 % vom Solldurchmesser Abweichungen von 2 % und 10 % von der Diffusionsfläche. Diese lassen sich unter Zuhilfenahme der allgemeinen Formel der Kreisfläche (Gleichung 8) aus Gleichung 9 leicht berechnen. Aus Gleichung 8 ergibt sich bereits der Zusammenhang, des Quadrates des Radius mit der Fläche, weshalb der Fehler für die Fläche größer als der des Radius selbst sein muss. Die Abweichung der Fläche lässt sich als $\Delta_{\text{Fläche}}$ in Prozent durch Gleichung 9 beschreiben, in der A_{Soll} die Sollfläche, A_{Fehler} die abweichende Fläche, Δ_{Radius} den abweichenden Radius in Prozent sowie r_{Soll} den Sollradius darstellen.

$$A = \pi \cdot r^2 \quad \text{Gl. 8}$$

$$\Delta_{\text{Fläche}} = 100 \cdot \left(\frac{A_{\text{Fehler}}}{A_{\text{Soll}}} - 1 \right) = 100 \cdot \left(\left(1 + \frac{\Delta_{\text{Radius}}}{100} \right)^2 - 1 \right) \quad \text{Gl. 9}$$

Das Einsetzen, der höchsten und niedrigsten Werte aus Abbildung 22 für einen Solldurchmesser von 40 nm, liefert eine Abweichung der Fläche von +90 % beziehungsweise -15 %. Anschaulicher bedeutet dies, dass die Kanäle der Membran mit größeren Durchmessern mehr als die doppelte Kanalfäche besitzen. Aus Abbildung 23 wird ersichtlich, dass bei der Herstellung der geringen Durchmesser von 40 nm eine Abweichung um ± 25 % sehr wahrscheinlich ist. Auch Abweichungen bis +50 % sind nicht

unwahrscheinlich, teils sogar 100 % und größer. Die höheren Durchmesser hingegen zeigen einen deutlichen Trend der Fehler hin zu kleineren Kanälen.

5.1.2. Kanaldichten

Der grundlegende Gedanke für die Bestimmung der Kanaldichten ist der gleiche, wie bei den Kanaldurchmessern. Weicht die Anzahl der Kanäle pro Flächeneinheit zwischen verschiedenen Membranen stark voneinander ab, lassen sich diese nicht mehr miteinander vergleichen. Zwar geht die fehlerbehaftete Größe als einfacher Faktor und nicht wie die zuvor bestimmten Durchmesser, quadratisch in die späteren Messungen ein, dennoch können sich daraus erhebliche Abweichungen ergeben. In den Abbildung 26 und 27 wurden die nach Gleichung 10 bestimmten Kanaldichten ρ_i aller verwendeten Membranen chronologisch gegen die Herstellerangabe aufgetragen. Zur Berechnung werden die pro Bildfläche A gezählten Kanäle n_i benötigt.

$$\rho_i = \frac{n_i}{A} \quad \text{Gl. 10}$$

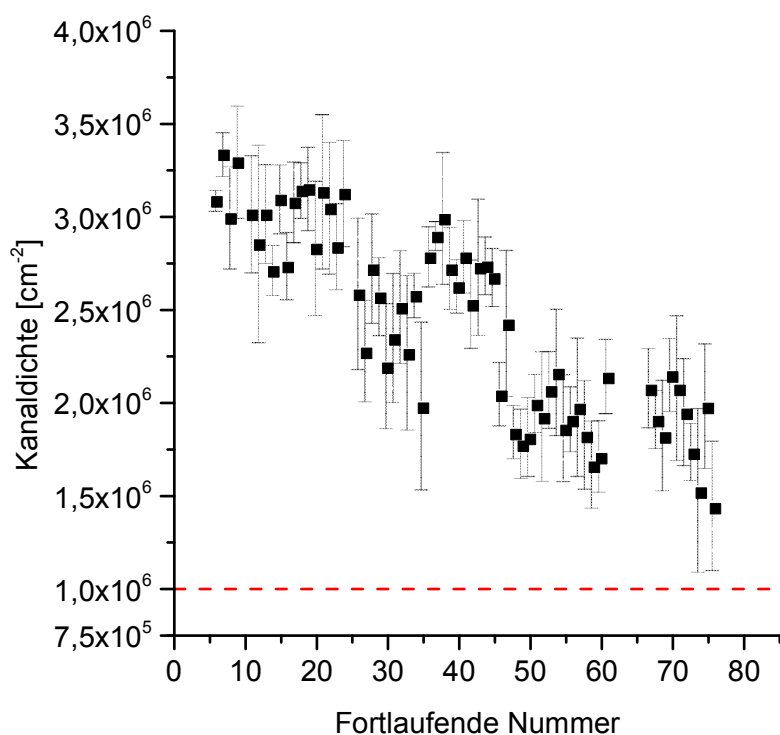


Abbildung 26: Vergleich aller Kanaldichten mit einer Sollkanaldichte (gestrichelte Linie, rot) von 10^6 Kanälen pro cm^2 .

Der Vergleich aller Membranen einer Sollkanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 zeigt in Abbildung 26 einen eindeutig abnehmenden Trend in der chronologischen Reihenfolge. Ein zeitlicher Zusammenhang dürfte allerdings nicht vorliegen, da die Kanaldichte, im Unterschied zum Durchmesser, nicht von den Sensibilisierungs- und Ätzschritten abhängt. Einzig der Ionenbeschuss definiert die Zahl der Kanäle. Eine denkbare Erklärung wäre, dass die Einstellungen für die Reaktionszeit der Blende am Ionenbeschleuniger oder die des Detektors mit der Zeit verändert wurden, sodass der Ionenbeschuss schneller unterbrochen wurde. Eine andere mögliche Erklärung könnte eine Abnahme der Intensität des Ionenstrahls über die Zeit sein. Jede dieser Erklärungen verliert jedoch ihre Grundlage, da aus Abbildung 27 eindeutig ersichtlich wird, dass bei einer Kanaldichte von 10^8 Kanäle pro cm^2 diese mehr oder minder konstant zu bleiben scheint. Mit Ausnahme weniger Membranen, die etwas stärker Streuen

und zweier Gruppen, deren Werte stark zu niedrigeren Dichten abweichen, liegt die Kanaldichte bei etwa $1,2 \cdot 10^8$ Kanälen pro cm^2 . Weiter könnte es sein, dass bei konstanter absoluter Abweichung dies bei höheren Dichten erheblich weniger ins Gewicht fällt, dennoch müsste ein leicht abnehmender Trend erkennbar sein. Es ist wahrscheinlich, dass es eine Kombination aus zufällig auftretenden Phänomenen in Kombination mit möglicherweise geringfügig unterschiedlichen Einstellungen am Ionenbeschleuniger zusammenhängt. Daher wird dieses Verhalten als gegeben akzeptiert und durch die Korrekturen der nachfolgenden Ergebnisse eliminiert.

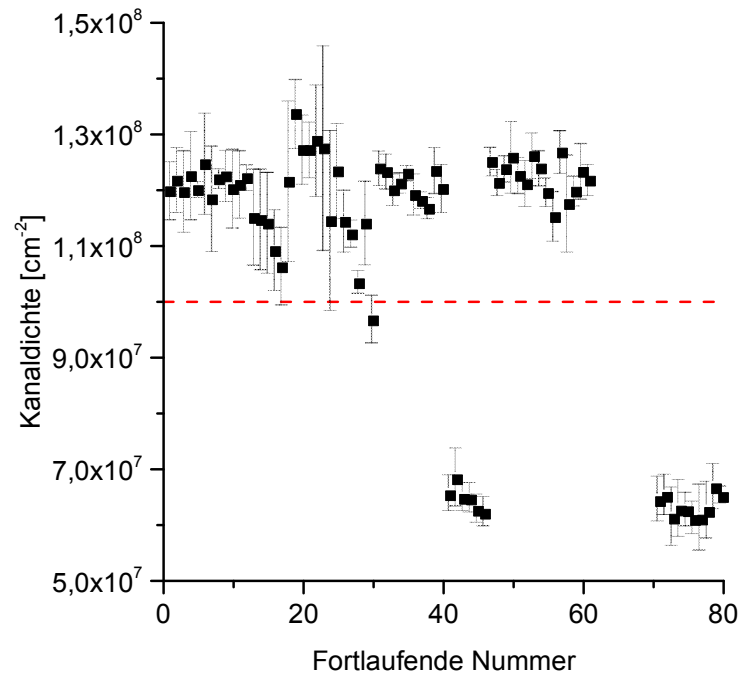


Abbildung 27: Vergleich aller Kanaldichten mit einer Sollkanaldichte (gestrichelte Linie, rot) von 10^8 Kanälen pro cm^2 .

5.2. RAFT-Polymerisationen

Zunächst soll anhand einer theoretischen Berechnung aufgezeigt werden, weswegen zur Charakterisierung das frei in Lösung erzeugte Polymer genutzt, sowie der Verlauf der Polymerisation innerhalb der freien Lösung betrachtet wird. Das Polymer in den Membrankanälen kann aufgrund der geringen Menge nicht direkt charakterisiert werden. Folgende modellhafte Abschätzung soll zeigen, wie gering die erzeugte Menge Polymer in den Kanälen ist. Ausgegangen wird von einer erzeugten Molmasse von $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Pfropfdichte von 1 nm^{-2} , was einer sehr hohen Pfropfdichte entspräche.^[86] Angenommen die Kanäle wären ideal rund und ihre Oberfläche wäre glatt, so können sie als Zylinder betrachtet werden und die Oberfläche eines Kanals A_{Kanal} lässt sich aus dem Kanaldurchmesser d und der Stärke der Membran L mittels Gleichung 11 zu $5,5 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$ berechnen.

$$A_{\text{Kanal}} = \pi \cdot 2r \cdot L \quad \text{Gl. 11}$$

Die funktionalisierte Oberfläche der Membran A_{Funk} ergibt sich mittels der Kreisflächenformel (Gleichung 8) aus ihrem Radius $r_F = 1,25 \text{ cm}$ zu $4,9 \text{ cm}^2$, die Querflächen der Kanäle werden, aufgrund ihres geringen Anteils, vernachlässigt. Die gesamte funktionalisierte Oberfläche der Membran A_{ges} lässt sich aus den bereits berechneten Flächen und der Kanaldichte $\rho_i = 10^8$ Kanäle pro cm^2 nach Gleichung 12 zu $2,7 \cdot 10^{16} \text{ nm}^2$ berechnen.

$$A_{ges} = 2 \cdot A_{Funk} + \rho_i \cdot A_{Funk} \cdot A_{Kanal} \quad \text{Gl. 12}$$

Aus der angenommenen Pfropfdichte Γ , der Avogadro-Konstanten N_A und der angenommenen Molmasse des Polymers M_{Poly} lässt sich die Masse des gepfropften Polymers m_{Poly} durch Gleichung 13 bestimmen.

$$m_{Poly} = \frac{A_{ges} \cdot \Gamma \cdot M_{Poly}}{N_A} \quad \text{Gl. 13}$$

Unter den gegebenen Voraussetzungen werden also circa 4,5 mg Polymer auf der gesamten Membran erzeugt. Eine genaue gravimetrische Bestimmung ist durch die geringe Massenzunahme nicht möglich. Auch ein nachträglich von der Oberfläche abgelöstes Polymer kann zur Analyse, wie der Molmassenverteilung, nicht trivial herangezogen werden. Für die Analyse mittels GPC oder Massenspektrometrie wäre die Masse zwar theoretisch ausreichend, praktisch wäre allerdings eine quantitative Überführung des abgelösten Polymers nötig, was präparativ schlecht möglich ist. Hinzu kommt, dass von einem monodispersen Polymer ausgegangen wurde. Je breiter die Verteilung ist, desto mehr Probe wird benötigt, um eine Messung durchführen zu können, da einzelne Molmassen sonst unter die Nachweisgrenze fallen. Im Fall der Massenspektrometrie kommt noch hinzu, dass die gesamte Probe ionisiert wird und auch den gesamten Weg bis zum Detektor zurücklegen müsste, da sonst ebenfalls die Nachweisgrenze unterschritten würde.

Das freie Polymer hingegen (vergleiche Kapitel 3.2.2) lässt sich sehr leicht durch Fällung aus der Reaktionslösung erhalten und ist im Fall einer erfolgreichen Polymerisation in ausreichenden Mengen vorhanden. So kann es zur Analyse mittels GPC und gegebenenfalls NMR eingesetzt werden. Zusätzlich können Titrations- oder Kopplungsversuche, sowie weitere Untersuchungen, daran durchgeführt, sowie die Umsätze bestimmt werden.

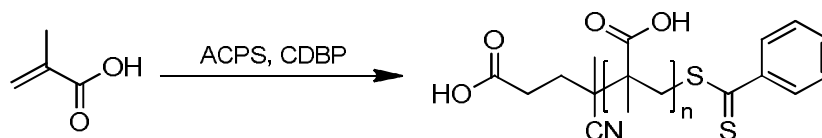
Jede Polymerprobe wird bezüglich ihrer Molmassenverteilung analysiert, um einen eventuellen Verlust der Kontrolle der Polymerisation zu erkennen. In der Regel fällt dies jedoch bereits optisch an der Polymerisationslösung durch einen Farbwechsel von rötlich zu gelblich auf. Solch ein Verlust wird typischerweise durch die Zersetzung des CTA auf Grund von Verunreinigungen zum Beispiel aus vorangegangenen Funktionalisierungsschritten ausgelöst. Beispielsweise reagiert der CTA empfindlich auf die Anwesenheit von starken Nukleophilen wie primären Aminen.

Aus der linearen Zunahme der Molmasse mit steigendem Umsatz wird die Kontrolle der radikalischen Polymerisationen sichtbar. Der Trommsdorff-Effekt wird bei diesen Untersuchungen vernachlässigt, da die Umsätze selten über 60 % lagen und die Viskosität nicht sehr stark anstieg.

Bei hohen Umsätzen kann es jedoch auf Grund der statistisch höheren Abbruchwahrscheinlichkeit dennoch zum Abweichen vom linearen Verhalten kommen.

Im Nachfolgenden werden die Polymerisationen, nicht wie die Kanaldurchmesser und Kanaldichten gemeinsam diskutiert, sondern nur jene, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Es soll auch darauf hingewiesen sein, dass die Polymerisation auf den Membranen nicht optimiert wurde. Da sich diese Arbeit auf grundlegende Untersuchungen konzentriert, wurde zunächst nur die Anbindung der Polymere und nicht deren enge Molmassenverteilung in den Vordergrund gestellt. Diese Optimierungen können Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

5.2.1. RAFT- Polymerisation von MAA



Schema 5: Reaktion von Methacrylsäure, mit dem Initiator (ACPS) und dem CTA (CDBP), zu Polymethacrylsäure.

Für die Polymerisation von MAA wurden unter den gleichen Bedingungen, unter denen später auch die Membranen funktionalisiert wurden, zunächst zwei verschiedene Polymerisationszusammensetzungen nach Pelet *et al.* in Form von Lösungspolymerisationen getestet.^[112] Diese sind in Abbildung 28 gegen die theoretischen Polymermolmassen aufgetragen. Zunächst wurde ein Initiator-CTA-Monomer-Verhältnis von 1:4:600 in einem Wasser-1,4-Dioxan-Gemisch, im Folgenden M_n 13.000-System genannt, gewählt. Hieraus sollten in kurzer Zeit Polymerketten mit einer maximalen durchschnittlichen Molmasse von $13.000 \text{ g mol}^{-1}$ (bei 100 % Umsatz) erzeugt werden. Die Konzentration des Monomers wurde zu Beginn auf 2,4 M eingestellt. Im nächsten Schritt wurden sowohl der Anteil des Monomers wie auch das Lösungsmittel so verändert, dass höhere Molmassen entstanden und sich gleichzeitig die Polymerisationszeit von maximal 6 auf 30 Stunden verlängerte. Methanol wurde als neues Lösungsmittel verwendet, da es sich sowohl für das Polymer selbst, als auch bei der Polymerisation gut eignet^[112–114], und zudem die Reaktionsgeschwindigkeit bei der verwendeten Initiator-CTA-Monomer-Mischung senkt.^[112] Daher wurde im zweiten System bei gleicher Monomerkonzentration in Methanol das Verhältnis zu 1:4:5000, im Folgenden M_n 110.000-System genannt geändert, sodass sich nur die Zahl der wachsenden Ketten und die Reaktionsgeschwindigkeit reduzierten. In Folge stieg die maximale mittlere Molmasse auf rund $110.000 \text{ g mol}^{-1}$ (bei 100 % Umsatz) an, woraus längere Polymerketten erzeugt werden sollten. Besonders innerhalb der Kanäle soll so die Polymerlänge angehoben werden. Durch die herabgesetzte Polymerisationsgeschwindigkeit wird eine geringere Menge Monomer an der Membranoberfläche verbraucht, sodass diesem eine längere Zeitspanne zur Diffusion in die Kanäle zur Verfügung steht.

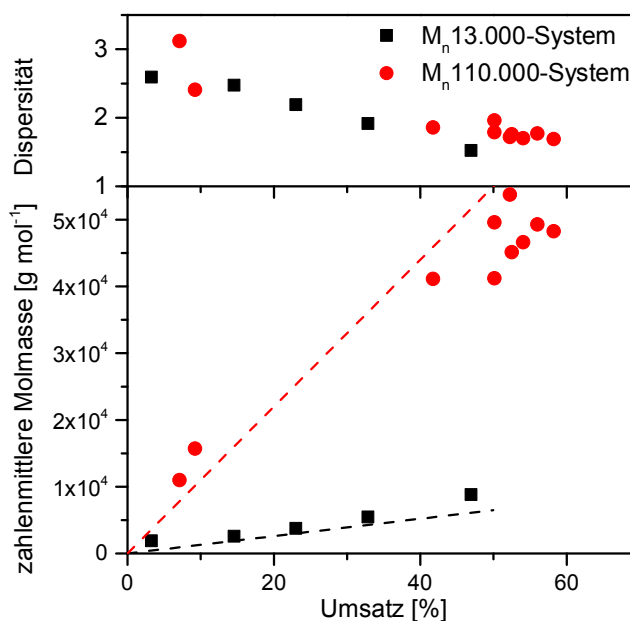


Abbildung 28: Vergleich der umsatzabhängigen Molmassen (unten) und Polydispersitäten (oben) für die Polymerisation von MAA für die beiden I:CTA:M-Verhältnisse: M_n 13.000-System (schwarz) und M_n 110.000-System (rot). Die gestrichelten Linien stellen die theoretischen Molmassen in Abhängigkeit vom Umsatz dar.

Beide Systeme zeigen das für eine kontrollierte Polymerisation erwartete Verhalten. Die lineare Abhängigkeit der Molmasse vom Umsatz zeigt die Kontrolle der Reaktion an, andernfalls müsste ein sprunghafter Anstieg der Molmasse bei geringem Umsatz zu beobachten sein. Die geringe Abweichung der bestimmten zahlenmittleren Molmassen zeigt die in ihrer Gesamtheit gute Kontrolle der Polymerisationen. Eine Abweichung der Molmasse zu höheren als den theoretischen Werten kann auf Kombinationsreaktionen, aber auch auf nicht ausreichender Effizienz des CTA zurückgeführt werden.^[115,116] Während die Abweichung zu niedrigeren Molmassen durch Übertragungsreaktionen auf beispielsweise das Monomer, das Lösungsmittel oder das Polymer selbst stammen.^[115,116] Ähnlich verhält es sich mit den Polydispersitäten (\bar{D}). In beiden Fällen zeigt sich die für eine kontrollierte Polymerisation erwartete Abnahme mit dem Umsatz. Dennoch liegen sie absolut gesehen deutlich über den erwarteten Werten. Entsprechend der Literatur werden Werte von $\bar{D}=1,7$ abwärts erwartet.^[112] In diesen Bereich fällt ausschließlich der letzte Wert des $M_n13.000$ -Systems, alle anderen Werte liegen deutlich darüber. Das $M_n110.000$ -System scheint gar eine Grenze bei knapp $\bar{D}=1,9$ zu erreichen. Diese Abweichungen stammen teilweise ebenfalls aus den Effekten, die zur Abweichung der Molmassen von den theoretischen Werten führten. Folglich zeigt die Polymerisation zwar eine annehmbare Kontrolle über die mittlere Molmasse der Polymere, jedoch mit etwas größeren Polydispersitäten als in der Literatur^[117] beschrieben.

Gründe für diese Abweichungen können vielseitig sein. Zunächst die Bestandteile, die Schlenkrohre beinhalteten, neben dem Rührfisch, auch einen PTFE-Probenhalter der in den späteren Versuchen benötigt wurde, um ein Anlegen der Membran an die Gefäßwand zu vermeiden. Dieser Halter könnte zusätzliche Verunreinigungen oder Konvektionsstörungen in das System einbringen. Des Weiteren wurden die Polymerisationslösungen durch Stickstoffeinleiten entgast. Ist in diesem Fall die Durchmischung unzureichend, können Sauerstoffreste in der Lösung verbleiben. Diese führen später zu ungewollten Kettenabbrüchen. Als letzter und größter Faktor ist der thermische Zerfall des Initiators zu nennen. Die Halbwertszeiten in Wasser, 1,4-Dioxan und Aceton betragen etwa 10 Stunden^[118], 5 Stunden^[119], respektive 4 Stunden^[118] bei 70 °C. Da die Polymerisationen, analog zur Literatur^[112], bei 60 °C durchgeführt wurden, wird deutlich, dass diese im vorliegenden Fall noch höher lagen, bedingt durch den exponentiellen Verlauf der Halbwertszeit mit der Temperatur.

5.2.2. RAFT- Polymerisation von MAA auf PET-Membranen in Wasser/1,4-Dioxan bei pH 4

Zunächst wurden kurze Polymerketten auf der Membranoberfläche mittels des $M_n13.000$ -Systems bei einem I:CTA:M-Verhältnis von 1:4:600 polymerisiert. Hierzu wurde eine CTA-funktionalisierte Membran im Schlenkrohr platziert und entgast. Anschließend wurde die separat entgaste Polymerisationsmischung zugegeben und die Reaktion gestartet. In Abbildung 29 sind analog zur vorigen Betrachtung, die erreichten umsatzabhängigen Molmassen, sowie die zugehörigen Dispersitäten vergleichbarer Experimente zusammengefügt dargestellt.

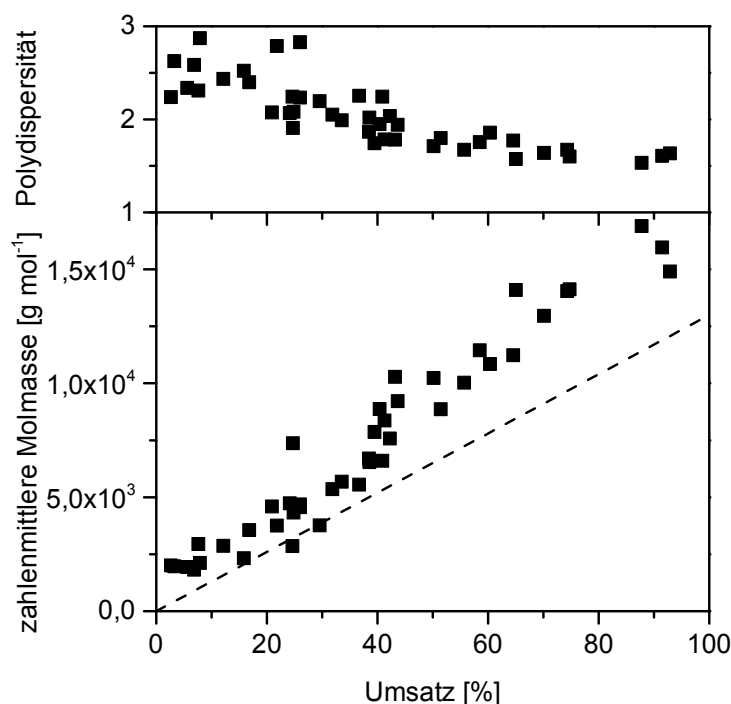


Abbildung 29: Vergleich der umsatzabhängigen Molmassen (unten) und Polydispersitäten (oben) für die Polymerisation von MAA auf PET-Membranen für das $M_n 13.000$ -System in Anwesenheit von PET-Membranen. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz dar.

Übereinstimmend mit den Werten aus der Polymerisation ohne Membran steigt die Molmasse linear mit dem Umsatz. Sowohl ohne als auch mit Membran steigen die Molmassen schneller als theoretisch berechnet. Jeweils bei 50 % Umsatz ergeben sich Molmassen von rund 9.000 g mol^{-1} . Ebenso verhält es sich mit der Polydispersität. Sie nimmt ebenfalls wie zuvor bereits beobachtet mit dem Umsatz ab. Hierbei erreicht sie ihr Minimum erneut bei $\bar{D} \sim 1,5$, jedoch nicht bereits bei 60 %, sondern erst bei 80 % Umsatz. Erneut zeigen die Polymerisationen eine ausreichende Kontrolle über die mittlere Molmasse der Polymere und die Polydispersität.

Zu den bereits geschilderten Gründen, für die von der Erwartung abweichenden Werte, kommen bei der Polymerisation mit Membran zwei wichtige Faktoren hinzu: Einerseits können sich bei nicht ausreichend erfolgreichem Entgasen noch Gasmoleküle (Gasblasen) innerhalb der Membrankanäle befinden, die auch Sauerstoff enthalten können. Andererseits können Verunreinigungen, die nicht erfolgreich aus den Membranen ausgewaschen wurden für Störungen sorgen.

5.2.3. RAFT- Polymerisation von MAA auf PET-Membranen in Methanol



Schema 6: Reaktion von Methacrylsäure, mit dem Initiator (ACPS) und dem oberflächengebundenen CTA (CDBP), zu oberflächengebundener Polymethacrylsäure.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden längere Polymerketten auf der Membranoberfläche mittels des M_n 110.000-Systems bei einem I:CTA:M-Verhältnis von 1:4:5000 polymerisiert. Hierzu wurde wie zuvor beim M_n 13.000-System verfahren. In Abbildung 30 sind analog zur vorigen Betrachtung, die erreichten umsatzabhängigen Molmassen, sowie die zugehörigen Dispersitäten vergleichbarer Experimente zusammengefügt dargestellt.

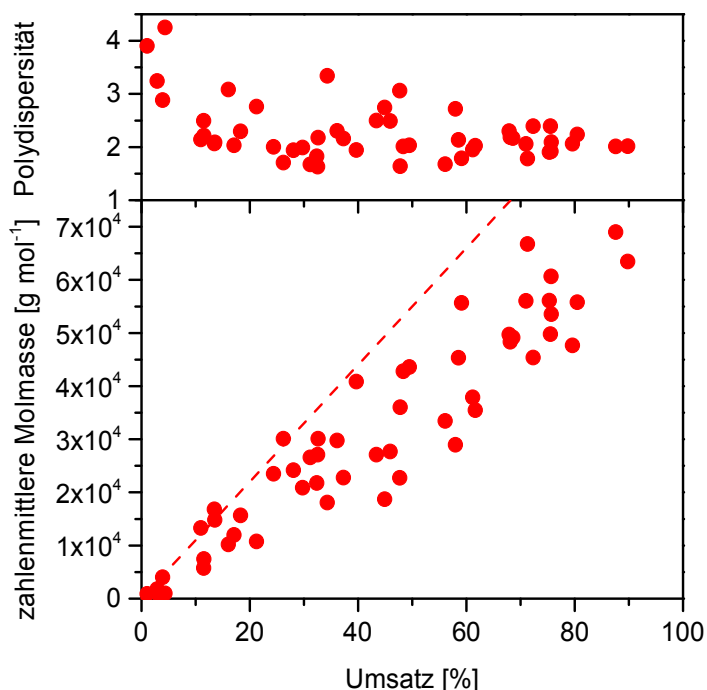
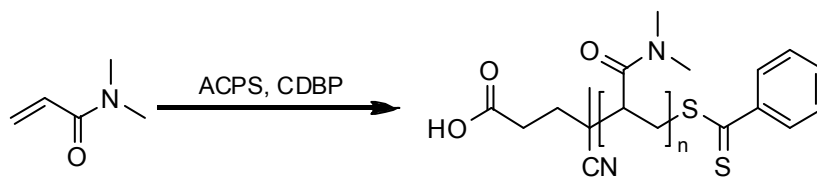


Abbildung 30: Vergleich der umsatzabhängigen Molmassen (unten) und Polydispersitäten (oben) für die Polymerisation von MAA auf PET-Membranen für das M_n 110.000-System in Anwesenheit von PET-Membranen. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz dar.

Bereits beim ersten Gemisch ließ sich beobachten, dass es zu einer guten Übereinstimmung der Ergebnisse mit und ohne Membran kam. Dieser Befund lässt sich auch bei diesen Polymerisationen bestätigen. Wie bei den Testpolymerisationen bereits festgestellt, steigt die Molmasse langsamer als die theoretisch berechnete mit dem Umsatz. Sie fallen jedoch erneut in den gleichen Bereich. Ähnlich verhält es sich mit der Polydispersität. Sie zeigt ebenfalls eine mit dem Umsatz abnehmende Tendenz, jedoch liegen die Werte teils deutlich ober- aber auch unterhalb der Testpolymerisation. Eine sehr starke Streuung ist an dieser Stelle zu verzeichnen. Zwar wurden auch Polydispersitäten unterhalb derer der Testpolymerisation beobachtet, dennoch bleibt eine Grenze beim Wert von 1,5. Daraus folgt das gleiche Resultat wie zuvor: Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und das Verhalten der Molmasse mit steigendem Umsatz zeichnen das Bild einer kontrollierten radikalischen Polymerisation, dennoch sind enge Molmassenverteilungen bis dato mit diesem Gesamtsystem nicht realisiert worden.

5.2.4. RAFT- Polymerisation von DMAA



Schema 7: Reaktion von *N,N*-Dimethylacrylamid, mit dem Initiator (ACPS) und dem CTA (CDBP), zu Poly-*N,N*-dimethylacrylamid.

Die Synthese des permanent neutralen Vergleichspolymers Poly-*N,N'*-Dimethylacrylamid (PDMAA) wurde wie zuvor für MAA beschrieben, unter den späteren Membranfunktionalisierungsbedingungen durchgeführt. Zunächst wurden in Anlehnung an Liu *et al.* [120] und Xu *et al.* [121] ähnliche Bedingungen wie bereits für kurze PMAA-Ketten ebenfalls für PDMAA getestet. Die Polymerisation wurde in 1,4-Dioxan mit einem Initiator-CTA-Monomer-Verhältnis von I:CTA:M 1:5:500 (M_n 10.000-System) durchgeführt. Die Konzentration des Monomers wurde zu Beginn auf 1M eingestellt. Entsprechend den zuvor gewählten Bedingungen sollten auf diese Weise in kurzer Zeit Polymerketten mit einer maximalen durchschnittlichen Molmasse von 10.000 g mol⁻¹ erzeugt werden. Für höhere Molmassen wurde analog zu den Polymerisationen zuvor das Monomer-CTA-Verhältnis verändert, in diesem Fall jedoch nicht das Lösungsmittel. So ergab sich aus dieser Änderung heraus das Verhältnis I:CTA:M zu 1:5:5000 (M_n 100.000-System). Entsprechend stieg die maximale mittlere Molmasse auf rund 100.000 g mol⁻¹ an. In Abbildung 31 sind die erreichten umsatzabhängigen Molmassen, sowie die zugehörigen Polydispersitäten für beide Systeme vergleichend dargestellt.

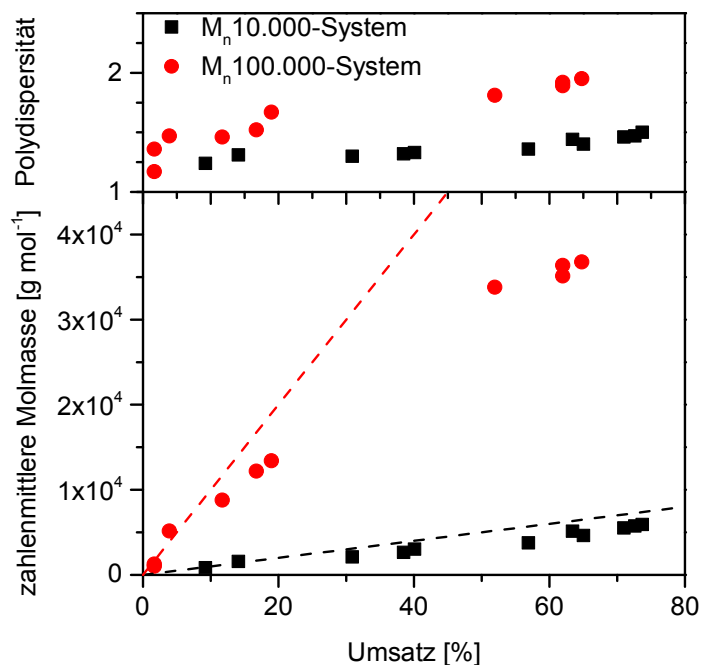
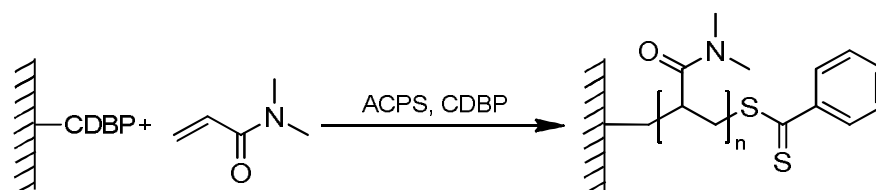


Abbildung 31: Vergleich der umsatzabhängigen Molmassen (unten) und Polydispersitäten (oben) für die Polymerisation von DMAA für die beiden I:CTA:M-Verhältnisse M_n 10.000-System (schwarz) und M_n 100.000-System (rot) jeweils in 1,4-Dioxan. Die gestrichelten Linien stellen die theoretischen Molmassen in Abhängigkeit vom Umsatz dar (unten).

Beide Systeme zeigen das für eine kontrollierte Polymerisation erwartete Verhalten. Abhängig vom Umsatz steigen die Molmassen linear an. Im Gegensatz zu den Polymerisationen von MAA zeigen diese

nun mit dem Umsatz ansteigende Polydispersitäten. Dieser Effekt kann von Radikalübertragung stammen, die durch Steigerung der Radikalkonzentration im System einerseits eine Abweichung zu niedrigeren, als den theoretischen Molmassen verursachen, andererseits aber auch durch das Starten neuer Ketten die Polydispersität erhöhen.^[115,116] Beide Polymerisationen liefern eine gute Kontrolle über die Molmasse und sind somit geeignet, gezielt die Oberfläche der Membranen zu funktionalisieren. Zur gleichen Zeit zeigen die Polydispersitäten einen leichten Anstieg mit der Molmasse, der auf Nebenreaktionen schließen lässt. Da die Werte jedoch im vergleichbaren Bereich wie die der MAA-Polymerisation liegen, wird an dieser Stelle auf eine weitere Optimierung des Systems verzichtet.

5.2.5. RAFT- Polymerisation von DMAA auf PET-Membranen in 1,4-Dioxan bei pH 4



Schema 8: Reaktion von *N,N*-Dimethylacrylamid, mit dem Initiator (ACPS) und dem oberflächengebundenen CTA (CDBP), zu oberflächengebundener Poly-*N,N*-dimethylacrylamid.

Zur Polymerisation auf den PET-Membranen wurde ausschließlich das Initiator-CTA-Monomer-Verhältnis I:CTA:M von 1:5:5000 verwendet (M_n 100.000-System). Entscheidend für diese Einschränkung waren die, durch die längere Polymerisationszeit, größeren Polymere auf der Membranoberfläche, sowie die Zugänglichkeit auch kleinerer Polymermolmassen. Ein Nebeneffekt war die Eliminierung der Verwechslungsgefahr verschiedener Polymerisationsbedingungen. Verfahren wurde wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 analog zu den vorigen Betrachtungen dargestellt.

Wie bereits bei allen Polymerisationen zuvor, ist auch in diesem Fall die Übertragung auf die Membran gelungen. Die Werte stellen sich sogar besser dar, als jene aus der Polymerisation ohne Membran. Neben dem bereits beobachteten Verhalten der Molmasse respektive der Polydispersität mit dem Umsatz, ist gegenüber den Polymerisationen ohne Membran festzustellen, dass die Abweichung von der theoretischen Molmasse deutlich geringer ausfällt. Die durchschnittlich erreichte Molmasse liegt bei rund 86 % der theoretischen Molmasse. Im Vergleich dazu lag sie bei den Testpolymerisationen nur bei etwa 60 % der Theorie. Parallel steigt die Polydispersität erheblich langsamer mit dem Umsatz. Bei 70 % Umsatz liegt sie bei circa $\bar{M}_w \sim 1,6$, die Testpolymerisation zeigte bei vergleichbarem Umsatz bereits einen Wert von $\bar{M}_w \sim 2,0$. Folglich kam es bei den jetzigen Polymerisationen zu erheblich weniger Übertragungsreaktionen, auch wenn diese nicht vollständig vermieden werden konnten, so sind die Molmassenverteilungen dennoch deutlich enger.

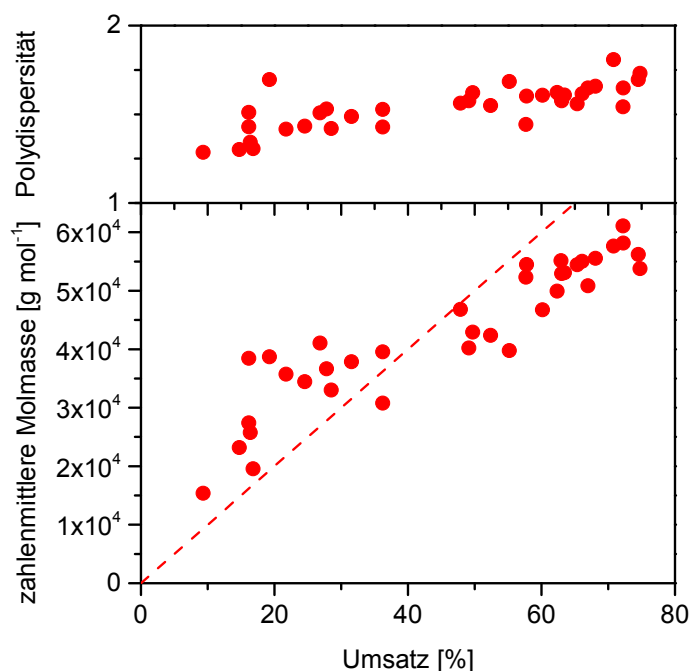


Abbildung 32: Vergleich der umsatzabhängigen Molmassen (unten) und Polydispersitäten (oben) für die Polymerisation von DMAA auf PET-Membranen mittels des $M_n100.000$ -Systems. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz dar (unten).

5.3. Charakterisierung der Kanalchemie mittels XPS

Die Charakterisierung der Anbindung des Diamins und des CTA an die Kanaloberfläche ist, bedingt durch die geringe Masse, nicht einfach. Für Einzelkanalmembranen und andere Substrate wurde jedoch bereits gezeigt, dass die verwendete Kopplungsmethode über Aktivester in der Lage ist, entsprechende Kopplungen durchzuführen.^[43,91,93,122,123] Ausgehend von diesen Ergebnissen muss die Funktionalisierung ebenfalls auf den vorliegenden PET-Membranen funktionieren. Ein Nachweis auf den Kanalwänden ist jedoch, außer durch die Änderungen der Transmembranströme, wie sie in Kapitel 5.2 behandelt werden, nicht trivial. Die Membranoberfläche besitzt die gleiche Oberflächenchemie und stellt daher eine gute Referenzoberfläche dar. Gleichwohl es innerhalb der Kanäle zu diffusionsabhängigen Unterschieden kommen kann. So ist wahrscheinlich, dass der Grad der Funktionalisierung von den Kanalöffnungen hin zur Mitte abnimmt. Daher wurde der Nachweis der erfolgreichen Funktionalisierung auf der Membranoberfläche mittels XPS-Spektroskopie (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) durchgeführt.

Aus der Referenzmessung einer ausschließlich geätzten Membran ist aus Tabelle 1 und den zugehörigen Ausschnitten des Spektrums in Abbildung 33 deutlich ersichtlich, dass diese mit 0,5 % nur einen extrem geringen Anteil Stickstoff und quasi keinen Schwefel enthält. Für diesen ist nur ein sehr geringer Ausschlag im Rauschen erkennbar. Aus dem Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff ist zudem eine ungleiche Repräsentation der beiden Monomere des PETs ersichtlich. Wäre dies entsprechend der Wiederholungseinheit der Fall, müsste ein Verhältnis von C:O von 2,5:1 und nicht 2:1 vorliegen. Der Elementanteil X_i lässt sich entsprechend der Gleichung 14 aus der Peakfläche I_i und dem Sensitivitätsfaktor S_i berechnen.^[124]

$$X_i = \frac{I_i}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad \text{Gl. 14}$$

Tabelle 1: Peakflächen, Sensitivitätsfaktoren und Elementanteile für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aus dem XPS-Spektrum einer nichtmodifizierten Membran.

Element		C	N	O	S
Peakfläche	[eV]	44478	511	52919	47
Sensitivitätsfaktor		1	1,68	2,5	1,79
Elementanteil	[%]	67,4	0,5	32,1	0,04

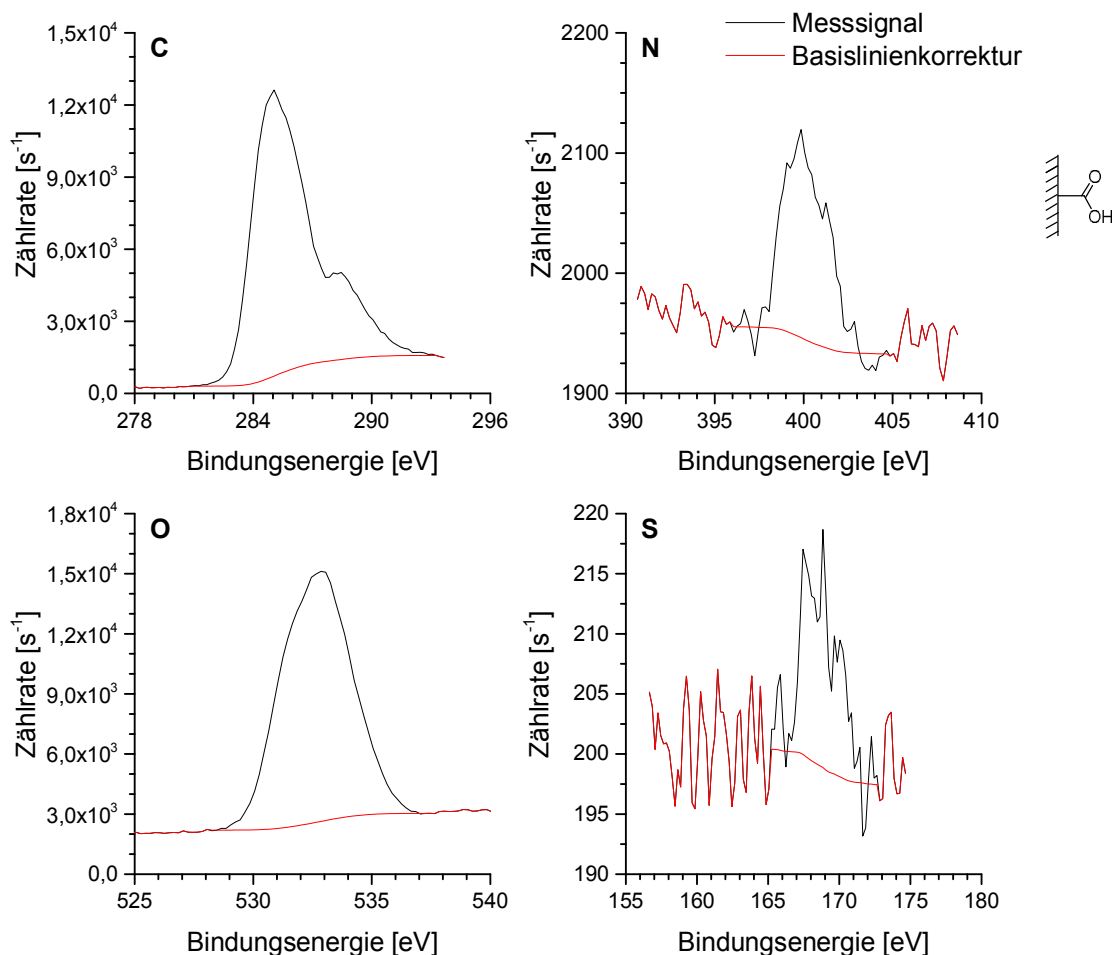


Abbildung 33: Ausschnitte der Messsignale aus dem XPS-Spektrum einer nichtmodifizierten PET-Membran, für die Elemente: Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Sauerstoff (unten links) und Schwefel (unten rechts). Jeweils in Schwarz das Messsignal und in Rot die angenäherte Basislinie. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (Carboxylgruppen aus dem Ätzprozess).

Ein Vergleich der Werte nach der Aminierung in Tabelle 2 und Abbildung 34 mit den Referenzwerten zeigt, dass es entsprechend der Erwartung zu einem deutlichen Anstieg des Stickstoffanteils und einer Abnahme des Kohlenstoff- sowie Sauerstoffanteils kam. Daher ist auf Grund des stark angestiegenen Stickstoffsignals von einer positiven Reaktion auszugehen. Gleichzeitig zeigt das Spektrum keinen Schwefel mehr auf der Probenoberfläche. Das identische Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, im Vergleich zur Referenzprobe, ist hauptsächlich vom Verhältnis der beiden PET-Monomere abhängig. Da für die Charakterisierung nicht eine Membran nach jedem Funktionalisierungsschritt, sondern verschiedene Membranen vermessen wurden, kann es zu Unterschieden der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile kommen.

Tabelle 2: Peakflächen, Sensitivitätsfaktoren und Elementanteile für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aus dem XPS-Spektrum einer aminierten Membran.

Element		C	N	O	S
Peakfläche	[eV]	42971	3768	51679	20
Sensitivitätsfaktor		1	1,68	2,5	1,79
Elementanteil	[%]	65,2	3,4	31,4	0,02

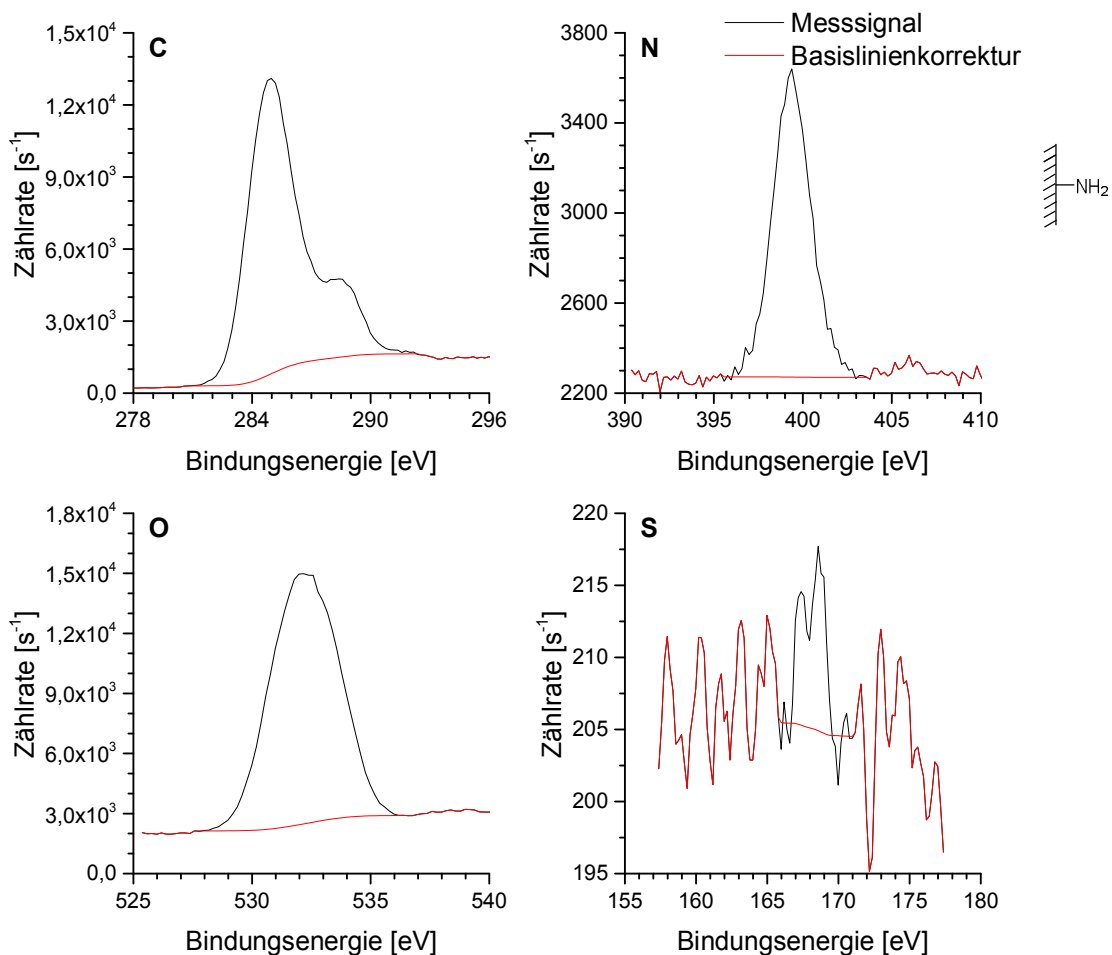


Abbildung 34: Ausschnitte der Messsignale aus dem XPS-Spektrum einer aminierten PET-Membran, für die Elemente: Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Sauerstoff (unten links) und Schwefel (unten rechts). Jeweils in Schwarz das Messsignal und in Rot die angenäherte Basislinie. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (Amingruppen).

Nach der Kopplung des CTA zeigt sich in Tabelle 3 und Abbildung 35 erwartungsgemäß eine Abnahme des Stickstoff- und Zunahme des Schwefelanteils. Bedingt durch den deutlich geringeren Anteil an Schwefel im CTA-Molekül, verglichen mit dem Stickstoffanteil des Diamins, fällt der Anstieg in diesem Funktionalisierungsschritt geringer aus. Auch für diesen Schritt ist daher von einer positiven Reaktion auszugehen. Das sich kaum ändernde Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, ist nicht nur von der unterschiedlichen Oberflächenzusammensetzung der verschiedenen Proben abhängig, sondern zudem von der Informationstiefe, folglich aus welcher Tiefe der Probe die Elektronen stammen, die detektiert werden.

Tabelle 3: Peakflächen, Sensitivitätsfaktoren und Elementanteile für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aus dem XPS-Spektrum einer CTA-funktionalisierten Membran.

Element		C	N	O	S
Peakfläche	[eV]	49593	2410	58849	391
Sensitivitätsfaktor		1	1,68	2,5	1,79
Elementanteil	[%]	66,3	1,9	31,5	0,3

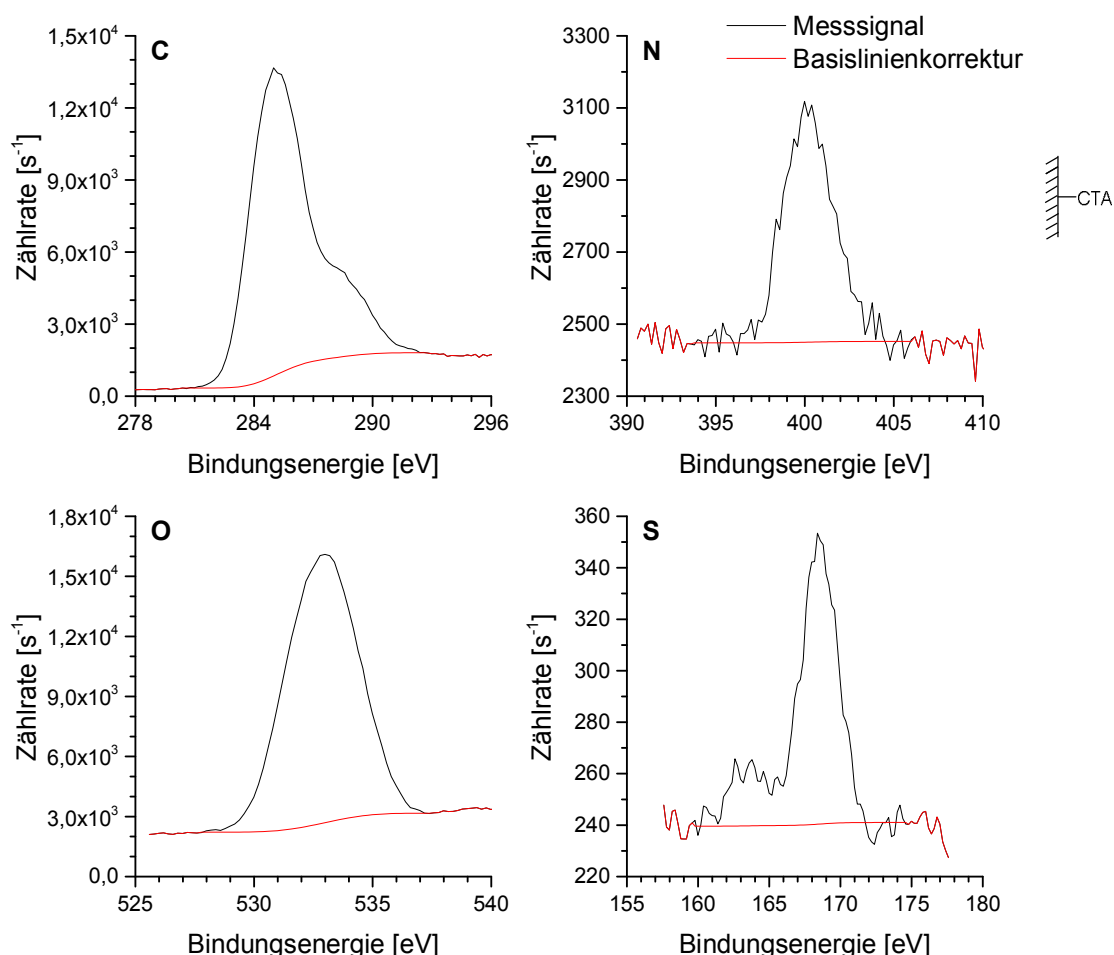


Abbildung 35: Ausschnitte der Messsignale aus dem XPS-Spektrum einer CTA-modifizierten PET-Membran, für die Elemente: Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Sauerstoff (unten links) und Schwefel (unten rechts). Jeweils in Schwarz das Messsignal und in Rot die angenäherte Basislinie. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (immobilisierte CTA-Moleküle).

Für eine Polymermodifizierte Oberfläche ist eine Reduktion des Stickstoffanteils, sowie ein näherungsweise konstantes Verhältnis zwischen Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff zu erwarten, da das schwefelhaltige Segment des CTAs am Ende des Polymers verbleibt und PMAA ein C:O Verhältnis von 2:1 aufweist. Aus Tabelle 4 und Abbildung 36 folgt jedoch neben der Abnahme von Stickstoff, ebenfalls eine Abnahme von Schwefel und Sauerstoff, während der Kohlenstoffanteil geringfügig ansteigt. Erklärt wird dieses Verhalten durch das CTA-Segment am Ende der Polymerketten, dieses enthält viel Kohlenstoff und keinen Sauerstoff. Zudem kommt es bei der Trocknung zur Knäuelbildung, was einen Teil der CTA-Reste innerhalb der Polymerschicht einschließt und für die XPS somit schwer zugänglich macht, da lediglich die oberen Nanometer des Films sensorisch ausreichend erfasst werden.

Tabelle 4: Peakflächen, Sensitivitätsfaktoren und Elementanteile für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aus dem XPS-Spektrum einer polymerfunktionalisierten Membran.

Element		C	N	O	S
Peakfläche	[eV]	56737	1227	62893	147
Sensitivitätsfaktor		1	1,68	2,5	1,79
Elementanteil	[%]	68,6	0,9	30,4	0,1

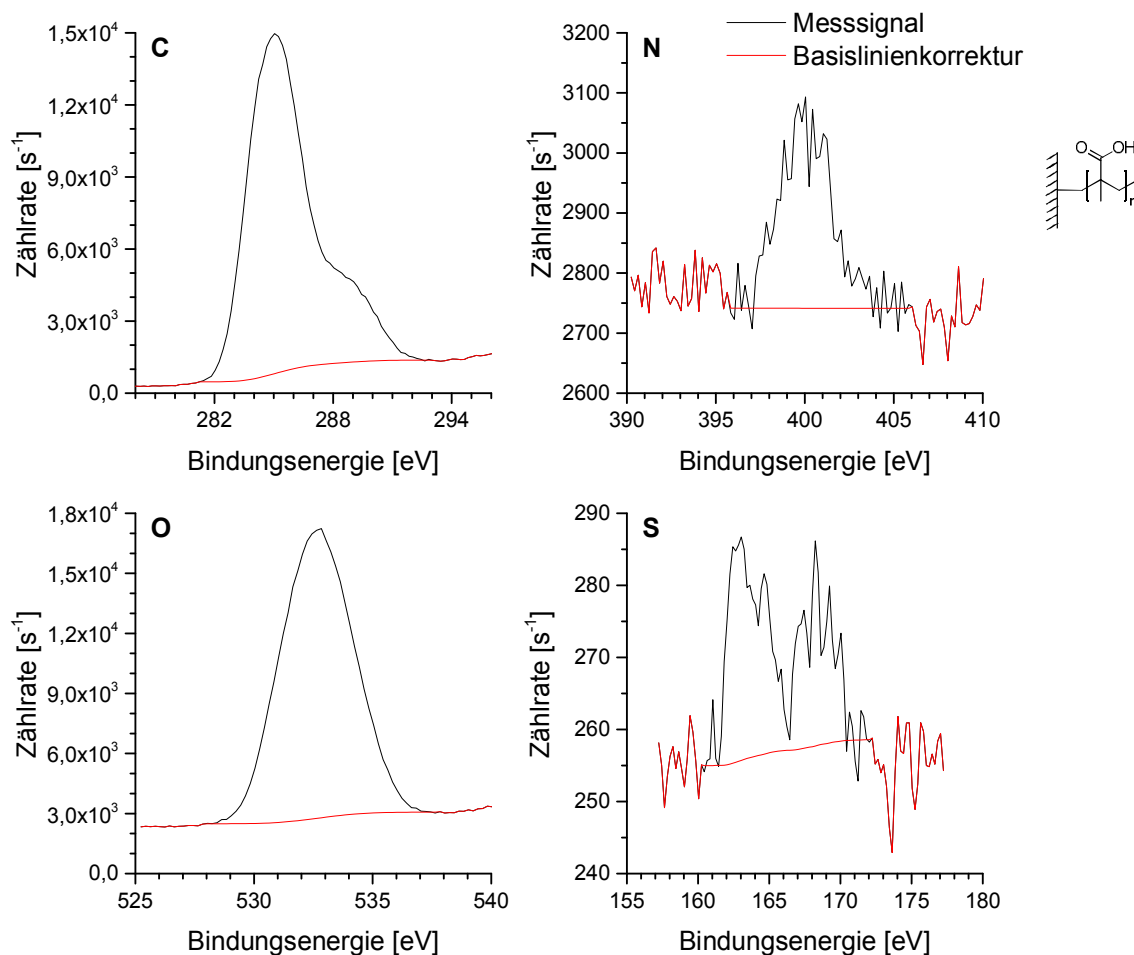


Abbildung 36: Ausschnitte der Messsignale aus dem XPS-Spektrum einer polymermodifizierten PET-Membran, für die Elemente: Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Sauerstoff (unten links) und Schwefel (unten rechts). Jeweils in Schwarz das Messsignal und in Rot die angenäherte Basislinie. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (PMAA) modifiziert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels XPS-Messungen der positive Verlauf der Reaktion chemisch nachgewiesen werden konnte. Das bereits für die Einzelspektren diskutierte Abweichen der Elementkonzentrationen zu den erwarteten Werten, liegt insbesondere an der Informationstiefe, die einige wenige Nanometer beträgt, sowie den hohen Fehlern durch die geringen Signalintensitäten für Stickstoff und Schwefel und dem damit verbundenen geringen Signal-Rausch-Verhältnissen. Eine Fehlerabschätzung ist an dieser Stelle nicht trivial und wurde daher nicht vorgenommen.

5.4. Titration von PMAA

Um die in späteren Kapiteln im Fokus stehenden Transportmessungen bei unterschiedlichen pH-Werten besser verstehen zu können, werden einfache Titrationsen der Polymethacrylsäure als Referenz durchgeführt.

Aus der Titrationskurve für freie PMAA (Abbildung 37) kann gelesen werden, dass diese bei pH 3 quasi ungeladen und bei pH 12 maximal geladen vorliegt. Der pK_s -Wert von MAA bei 4,66^[125] spricht ebenfalls dafür, dass eine weitgehende Neutralisation bei pH 3 stattgefunden hat. Zudem konnten Tagliazucchi *et al.* zeigen, dass es bei Polyelektrolyten in nanoporösen Materialien zu einer pK_s -Verschiebung zu höheren Werten kommt.^[126] Die geringe Beständigkeit von PET gegenüber alkalischen Lösungen war ausschlaggebend, den pH-Wert bei späteren Transportmessungen auf ein Maximum bei pH 10 zu begrenzen, um bei längeren Messungen einen Abbau des Membrangrundmaterials zu vermeiden.

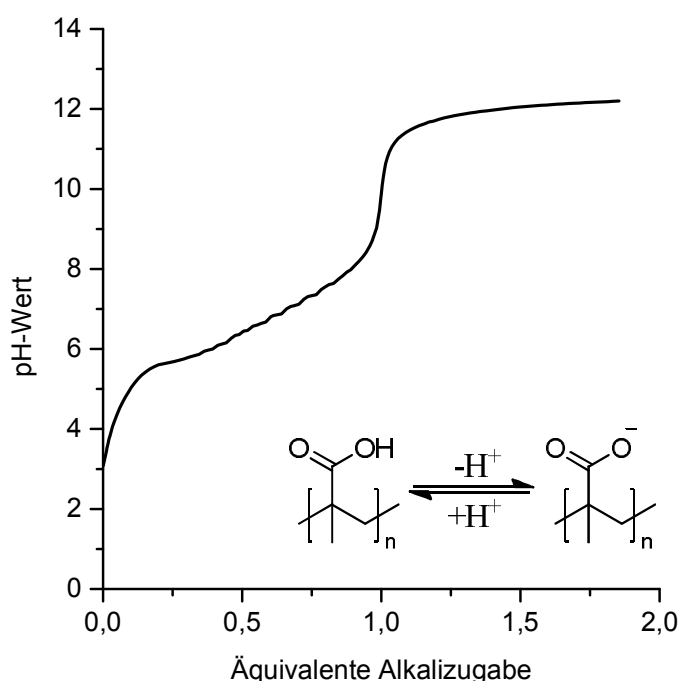
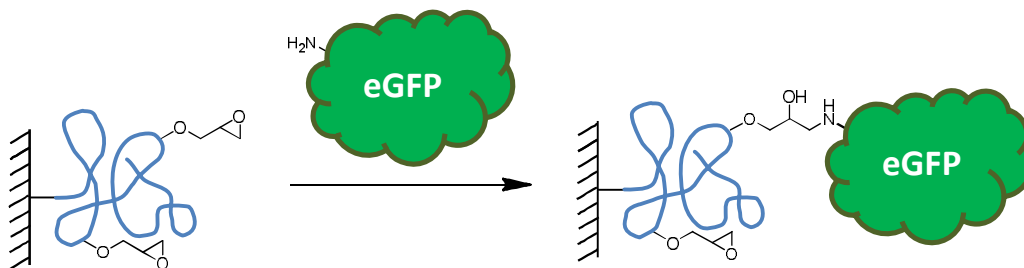


Abbildung 37: Titrationskurve von wässriger PMAA-Lösung mit 0,1 M Natronlauge. Das Insert zeigt die Abgabe und Aufnahme von Protonen durch PMAA, in Abhängigkeit des pH-Wertes.

5.5. Untersuchung der Anbindung von eGFP an polymerfunktionalisierte Membranen

Zur generellen Untersuchung, ob eine nachträgliche Anbindung eines Proteins an eine polymerfunktionalisierte Membran mittels eines epoxidhaltigen Copolymers möglich ist, wurde dies unter Verwendung von eGFP (enhanced green fluorescent protein) als Modellprotein getestet. Dieses wurde im Merck Lab @ TU Darmstadt von Dr. Tina Zollmann produziert und freundlicherweise überlassen. Für das, unter den Bedingungen der Homopolymerisation von DMAA, synthetisierte Copolymer, wurden 5 mol% Glycidylmethacrylat (GMA) in der Polymerisationslösung vorgegeben. Aus dem NMR-Spektrum (vergleiche Anhang Abbildung 97) wurde der GMA-Anteil im freien Polymer zu 9 mol% bestimmt. An der so funktionalisierten Membran wurde die, in Schema 9 gezeigte, Kopplung von eGFP, bei 40 °C über Nacht, durchgeführt. Im Anschluss daran konnte die Fluoreszenz des eGFPs mittels Konfokalmikroskopie in einem Teil der Kanäle nachgewiesen werden.



Schema 9: Schematische Darstellung der Kopplung eines Proteins, am Beispiel von eGFP (grün), an eine mit Epoxid-haltigem Copolymer (blau) modifizierte Oberfläche.

Abbildung 38a zeigt eGFP, das in den Kanälen gebunden wurde (oranjer Pfeil), sowie freie Kanäle (roter Pfeil). Die scheinbar über die gesamte Fläche verteilte grüne Fluoreszenz ist ein Artefakt, da bedingt durch die geringe Menge des eGFP, das Signal sehr stark verstärkt werden musste. Aus verschiedenen Gründen ist eine unvollständige Kopplung in den Kanälen nicht unerwartet. Epoxide reagieren mit Aminen in der Regel bei höheren Temperaturen und leicht basischen Bedingungen, zusätzlich werden meist organische Lösungsmittel verwendet, um eine Hydrolyse zu vermeiden.^[127] Hierbei handelt es sich um Faktoren, die für den Erhalt der nativen Proteinkonformation nicht förderlich sind, sondern zur Denaturierung führen. Die gewählten Reaktionsbedingungen, von 40 °C in Wasser bei pH 7,5 für 2 Stunden, stellen einen Kompromiss zwischen Kopplungsbedingungen und Stabilität des Proteins dar. Eine Kopplung an das Polymer ist daher wahrscheinlich, wird allerdings nicht vollständig ablaufen. Auch die geringe Konzentration des Proteins in der Kupplungslösung kann zu einer geringen Ausbeute an gekoppeltem eGFP führen. Zudem ist bekannt, dass eine Denaturierung von eGFP zum Verlust der Fluoreszenz führt.^[128] Beeinflusst die Bindung des Proteins an das Polymer seine Faltung, so kann dies dazu bedeuten, dass ein Kanal in dem eGFP gebunden wurde dennoch nicht fluoresziert.

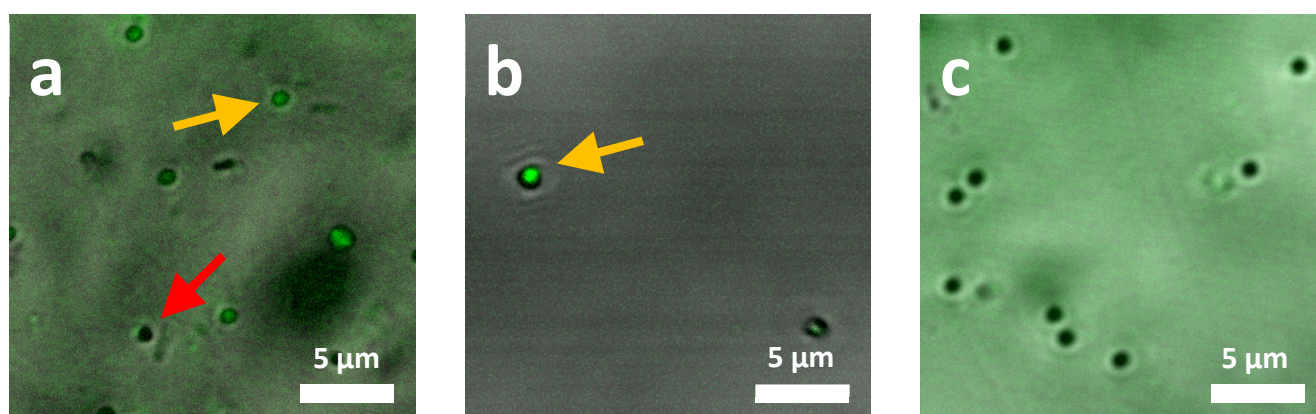


Abbildung 38: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von an eine, mit P(DMAA-co-GMA), funktionalisierte Membran gekoppeltem eGFP. a) Nach der Kopplung und Extraktion mit Wasser. b) Nach 2 Stunden bei 70 °C in Wasser. Sowie c) nach 1 Stunde in 0,5 %-iger SDS-Lösung bei 40 °C. Orangene Pfeile markieren fluoreszierendes eGFP in Kanälen, der rote Pfeil markiert einen freien Kanal.

Nachdem der Positivnachweis von eGFP gezeigt werden konnte, wurde versucht, die Fluoreszenz durch Denaturierung des eGFP zu quenchsen. Dies wurde durch kurze thermische Behandlung der Membran (70 °C, 2 Stunden), wie aus Abbildung 38b ersichtlich wird, noch nicht erreicht, weswegen die Membran mit einer 0,5 %-igen SDS-Lösung (Natriumdodecylsulfat) für eine weitere Stunde bei 40 °C behandelt wurde. Dies führte zum vollständigen Verschwinden der Fluoreszenz in den Kanälen (Abbildung 38c).

Für relativ stabile Proteine eignet sich die verwendete Epoxidfunktionalisierung. Eine Kopplung empfindlicherer Proteine birgt, aufgrund der äußeren Bedingungen, jedoch die Gefahr der Denaturierung. Hier empfiehlt sich die Verwendung des Methacrylsäure-*N*-hydroxysuccinimidylesters als Comonomer. *N*-Hydroxysuccinimidylester lassen sich ebenfalls in wässrigen Systemen jedoch bei erheblich niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur) in kurzer Zeit mit Proteinen koppeln.^[129]

6. Transportmessungen mittels IV-Kurven

Bereits in Kapitel 3.4.1 wurde das grundlegende Prinzip der Messung von IV-Kurven beschrieben. Aufgrund des einfachen Messaufbaus und der geringen Messdauer, eignen sie sich sehr gut als Messmethode für Nanokanäle, auch in späteren Anwendungen wie beispielsweise mikrofluidischen analytischen Geräten. Zylindrische Kanäle zeigen in IV-Kurven, im Gegensatz zu unsymmetrischen, wie beispielsweise konischen Kanälen, keine Rektifikation abhängig von ihrer Ladung, sondern stets eine lineare Abhängigkeit von der Spannung. Allerdings gilt diese nur für Einzelkanäle und sehr geringe Kanaldichten^[34], im Fall von Multikanalmembranen mit hohen Kanaldichten kommt es zur Überlagerung der Messsignale der einzelnen Kanäle. Daraus ergibt sich eine Akkumulation der Fehler, die häufig zu einem nichtlinearen Verhalten der IV-Kurven führt. (Abbildung 39).

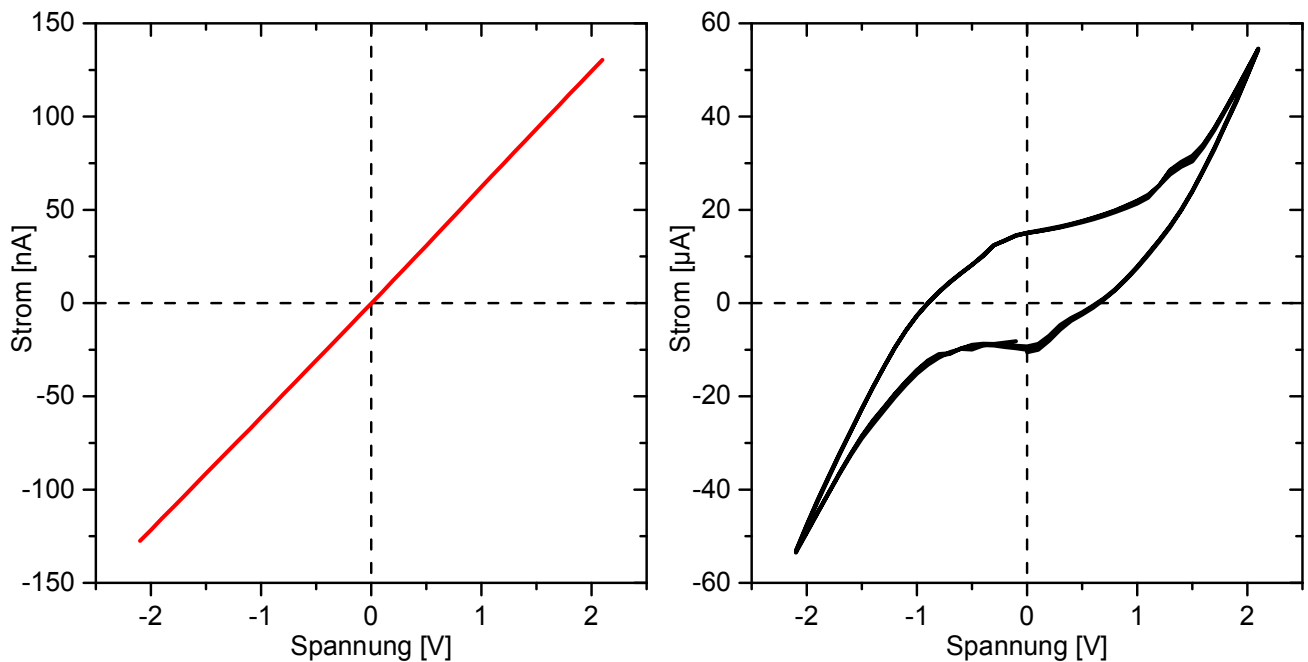


Abbildung 39: Vergleich der Stromspannungskurven einer Einzelkanal- (links) und einer Multikanalmembran (rechts).

Solche Membranen, mit hohen Kanaldichten, werden in der Literatur üblicher Weise durch Diffusionsprozesse^[35,41,75,107] oder den Fluidfluss^[101–103] beschrieben. Dennoch lassen sich solche Membranen auch hinsichtlich ihres Maximal- oder Minimalstroms untersuchen und charakterisieren. Der Vorteil dieser Methode, gegenüber den Transportmessungen ist, dass sie innerhalb weniger Minuten durchgeführt werden können und sich somit auch für den Einsatz in Analysegeräten, für spätere Schnelltestanwendungen eignen. Vergleichbar sind die durch Messung erhaltenen Ströme allerdings erst nach Normierung auf alle variablen Einflussfaktoren. Dies sind auf der einen Seite die Anzahl der Kanäle, auf der anderen Seite deren exakte Größe. Da durch große Kanäle, wie auch durch eine größere Anzahl an Kanälen, mehr Strom fließt, wirken sich beide Größen auf den Maximalstrom aus. Die elektrische Stromdichte J_{el} als normierte Größe, ist von diesen Einflüssen bereinigt, sie ergibt sich nach Gleichung 15 aus dem gemessenen maximalen Transmembranstrom I (bei 2V), der Kanaldichte ρ , der Messfläche der Membran A und dem Durchmesser d .

$$J_{el} = \frac{I}{A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 15}$$

Der Fehler der elektrischen Stromdichte ΔJ_{el} berechnet sich nach der Fehlerfortpflanzung aus der Wurzel der Summenquadrate der Produkte der partiellen Ableitungen, nach je einer fehlerbehafteten Größe, und ihren Fehlern, Gleichung 16.

$$\Delta J_{el} = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}\right)^2 + \left(\frac{-I \cdot \Delta \rho}{A \cdot \rho^2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}\right)^2 + \left(\frac{-2I \cdot \Delta d}{A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \frac{d^3}{4}}\right)^2} \quad \text{Gl. 16}$$

Durch Umformen von Gleichung 6 (Kapitel 3.4.1) nach dem Strom und einsetzen derselben in Gleichung 15, ergibt sich der in Gleichung 17 gezeigte, vom Kanaldurchmesser unabhängige Ausdruck, für die elektrische Stromdichte:

$$J_{el} = \frac{\kappa \cdot U}{A \cdot \rho \cdot L} \quad \text{Gl. 17}$$

6.1. Nichtmodifizierte Membranen

Der Transport von Ionen durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung wurde zunächst anhand von nichtmodifizierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 in Abhängigkeit des Kanaldurchmessers, zwischen 40 nm und 120 nm, untersucht. Hierbei wurde die Kanaldichte, bezogen auf die in der Literatur verwendeten Membranen (10^3 - 10^6 Kanäle pro cm^2)^[34,130], nach zwei Kriterien ausgewählt. Sie sollten möglichst eine vergleichbare Größenordnung besitzen, jedoch gleichzeitig für Transportprozesse, die von einem Konzentrationsgradienten abhängen, verwendet werden können. Wie später in Kapitel 6.1 gezeigt, ist hierfür mindestens eine Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 nötig. Im ersten Schritt wurden die elektrischen Stromdichten der Membranen bei pH 7,5 bestimmt und in Abbildung 40 abhängig vom Kanaldurchmesser aufgetragen.

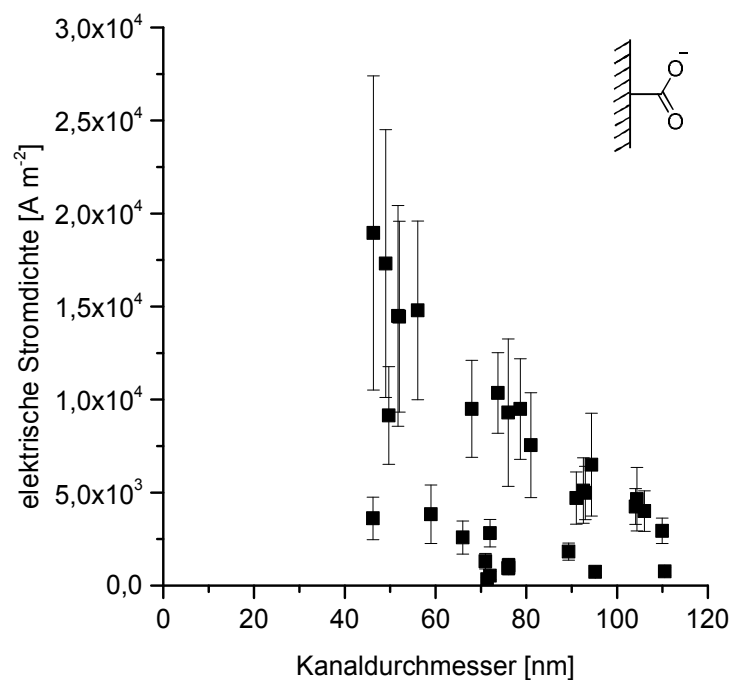


Abbildung 40: Vergleich der elektrischen Stromdichte nichtmodifizierter Membranen in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser bei pH 7,5. Das Insert zeigt die Chemie der Memboberfläche (Carboxylgruppen aus dem Ätzprozess).

Sofort fällt aus der Auftragung auf, dass die Stromdichte vom Kanaldurchmesser abhängt. Dies sollte jedoch nicht der Fall sein, denn Gleichung 17 zeigt die Unabhängigkeit der elektrischen Stromdichte vom Kanaldurchmesser. Folglich dürfte auch keine Abhängigkeit der berechneten Werte entstehen. Das dies dennoch der Fall ist, liegt an Wechselwirkungen der Kanalwand mit den wandernden Ionen. Bei pH 7,5 ist auf Grund der aus dem Ätzprozess erhaltenen Carboxygruppen an der PET-Oberfläche von einer negativ geladenen Kanaloberfläche auszugehen. Diese bewirkt wie bereits von Yameen et al.^[43] beschrieben, dass durch Ausbildung der elektrischen Doppelschicht in einem geringen Volumenanteil der Kanäle eine höhere Ionenkonzentration, als in der übrigen Lösung herrscht. Auf diese Weise findet eine partielle Erhöhung der Leitfähigkeit der Kanäle statt. Da die Dicke der elektrischen Doppelschicht hauptsächlich von der Ladung der Wand und der Ionenstärke der Lösung abhängt, ist davon auszugehen, dass ihr Einfluss mit zunehmendem Kanaldurchmesser rasch abnimmt. Dies lässt sich aus dem folgenden Verhältnis von Kanaloberfläche zu Volumen (Gleichung 20) ableiten, welches sich aus den Gleichungen für die Mantelfläche eines Zylinders (Gleichung 18) und seines Volumens (Gleichung 19) ergibt.

$$A = \pi \cdot d \cdot l \quad \text{Gl. 18}$$

$$V = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot l}{4} \quad \text{Gl. 19}$$

$$\frac{A}{V} = \frac{4 \pi \cdot d \cdot l}{\pi \cdot d^2 \cdot l} = \frac{4}{d} \quad \text{Gl. 20}$$

Neben den elektrischen Stromdichten steigen auch die Fehler stark mit abnehmendem Kanaldurchmesser. Dies liegt an der Fortpflanzung der Fehler. Dominant ist hierbei der Fehler der Kanaldurchmesserbestimmung. Bereits in Kapitel 4.1.1 wurde gezeigt, dass die Absolutwerte der Fehler vom Kanaldurchmesser unabhängig sind. In Folge dessen steigt der prozentuale Fehler mit abnehmendem Kanaldurchmesser rapide an. Aus der Bestimmung der Kanaldurchmesser können zudem Fehler entstehen. Zur Messung werden Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kanäle vermessen. Um diese aufnehmen zu können, wird die Oberfläche mit einer, wenige Nanometer dicken Schicht eines Metalls gesputtert. Werden die Kanäle sehr klein, so besteht die Gefahr, dass der Metallfilm über die Kanäle ragt, und somit das Ergebnis verfälscht. Parallel stellt die Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskops den limitierenden Faktor für sehr kleine Durchmesser dar (<60 nm), so kann es bei solch kleinen Durchmessern passieren, dass Kanäle nicht mehr erkannt werden, da sie nicht aufgelöst werden können. Daher ist die Bestimmung der Durchmesser für kleine Kanäle fehleranfälliger, als für große, es resultiert jedoch in der Regel ein zu groß gemessener Durchmesser, was wiederum zu kleineren berechneten Stromdichten führt. Analog kommt es bei der Bestimmung der Kanaldichten dazu, dass auf Grund von kleinen Verunreinigungen zu viele Kanäle bestimmt werden. Was ebenfalls zu kleineren Stromdichten führt. Solche Verunreinigungen sind in der Regel undefinierte Substanzen, aus den Funktionalisierungsschritten, die an der Oberfläche der Membran zu kleinen Partikeln aggregieren und sich abgesetzt. An diese kann sich der Farbstoff anlagern. Auch winzige Kristalle der Puffersalze können von der Oberfläche wachsen.

Bedingt durch die sich mit dem pH-Wert ändernde Oberflächenladung der PET-Membran folgt die Erwartung, der mit sinkendem pH-Wert abnehmende respektive mit steigendem pH-Wert zunehmende elektrische Stromdichte. Diese lässt sich aus dem Vergleich der Abbildung 40 mit der nachfolgenden Abbildung 41 nachvollziehen. Deutlich werden eine Reduktion der Stromdichte bei Verschiebung des pH-Wertes ins saure Milieu und eine Steigerung bei basischen Bedingungen. In Zahlen ausgedrückt bedeutet eine Verschiebung von pH 7,5 zu pH 3 eine im Schnitt auf 60 % verringerte elektrische Stromdichte. Wobei Tabelle 5 zeigt, dass die Werte, unabhängig vom pH-Wert, stark streuen. Für die Änderung des pH-Wertes zu pH 10, ergibt sich keine Änderung der elektrischen Stromdichte. Bei

nichtmodifizierten Membranen lässt sich die elektrische Stromdichte, für die gezeigten pH-Werte, folglich zwischen 2 Werten einstellen. Mit dem Faktor 2 zwischen der niedrigsten und höchsten elektrischen Stromdichte, ist der Unterschied durch die Schaltung gering. Bei kleinen Kanaldurchmessern ist darüber hinaus der Sprung kleiner als der experimentelle Fehler.

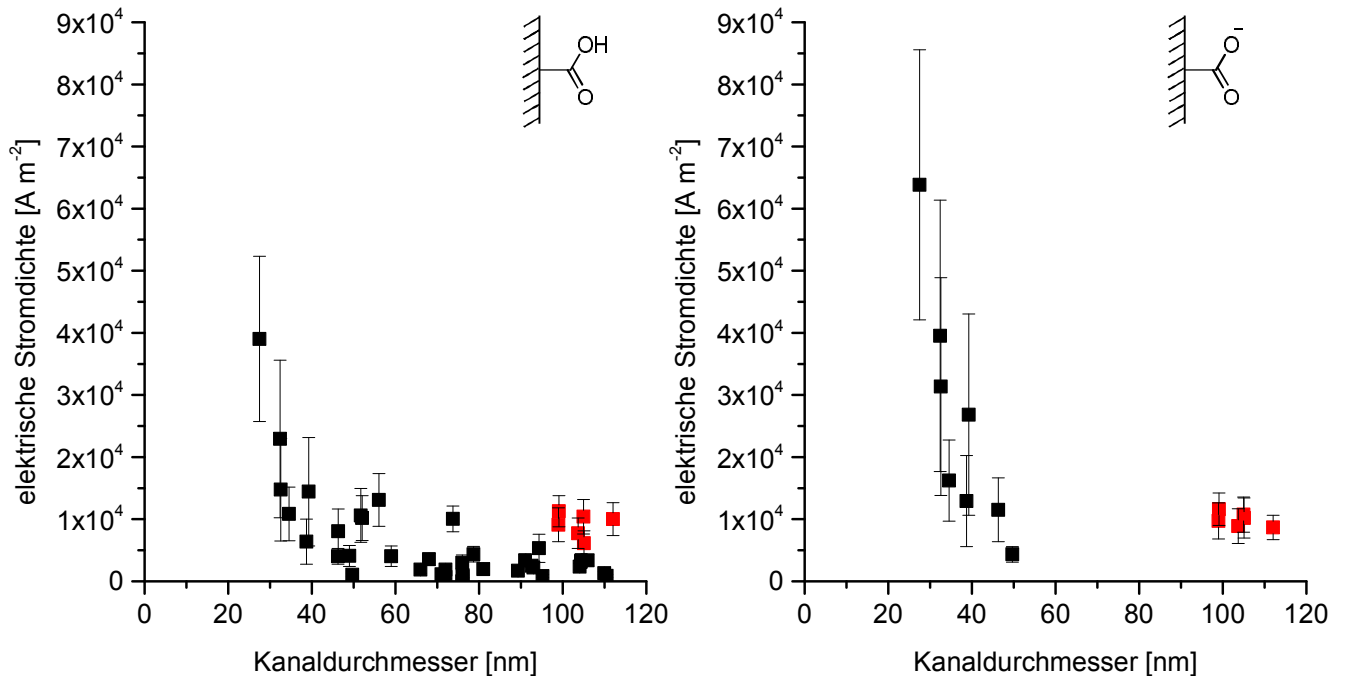


Abbildung 41: Vergleich der elektrischen Stromdichte nichtmodifizierter Membranen in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser bei pH 3 (links) und bei pH 10 (rechts). Markiert (rot) wurde ein Experiment, dessen Werte deutlich über dem Trend der anderen Experimente liegt. Die Inserts zeigen die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (protonierte respektive deprotonierte Carboxylgruppen).

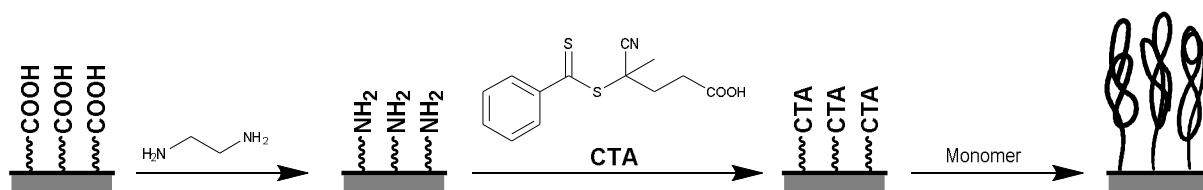
Tabelle 5: Eine exemplarische Auswahl der in den Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellten elektrischen Stromdichten bei pH 3 und pH 7,5, sowie das Verhältnis der beiden elektrischen Stromdichten zueinander.

Kanaldurchmesser	elektrische Stromdichte		Fehler der elektrischen Stromdichte		Verhältnis pH 3 zu pH 7,5
	pH 3	pH 7,5	pH 3	pH 7,5	
nm	A m ⁻²	A m ⁻²	A m ⁻²	A m ⁻²	%
46	8054	18953	3587	8443	42
49	4091	17307	1695	7200	24
52	10613	14498	4344	5935	73
52	10185	14455	3614	5129	70
56	13111	14796	4246	4799	89
66	1898	2584	620	888	73
68	3568	9499	982	2607	38
71	1127	1310	353	418	86
72	1899	2817	467	734	67
74	10045	10351	2058	2166	97
76	2978	9302	1266	3962	32
76	800	1087	270	381	74
79	4366	9491	1246	2705	46
81	1955	7550	726	2820	26
89	1721	1826	425	459	94
91	3380	4704	1006	1402	72
93	2512	5111	857	1763	49
93	2206	4981	636	1436	44
94	5328	6502	2262	2761	82
104	2362	4252	537	965	56
104	3273	4640	1204	1705	71
106	3369	4005	896	1086	84
110	1311	2945	301	680	45

Bereits bei der Formulierung der Erwartungen wurde erwähnt, dass dies auf die Oberflächenladung der Kanalwand zurückgeführt werden kann. Damit die Erwartungen erfüllt werden, müssen bei pH 7,5 bereits der größte Teil der Carboxygruppen deprotoniert vorliegen, sodass es nur bei einer Verschiebung des pH-Wertes ins saure Milieu zu einer Entladung kommt. Dies ist analog zur Titrationskurve von PMAA (Abbildung 37) anzunehmen, da es sich bei Carbonsäuren im Allgemeinen um schwache bis mittelstarke Säuren handelt. Auf dieser Grundlage ist das beobachtete Verhalten zu erwarten. Ausgehend von den Ergebnissen von Siwy *et al.*, dass PET-Kanäle bei pH 3 keine Oberflächenladung mehr aufweisen^[131], müsste die elektrische Stromdichte jedoch unabhängig vom Kanaldurchmesser einen konstanten Wert annehmen. Da dies in Abbildung 41 eindeutig nicht der Fall ist und weiterhin eine Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte vom Kanaldurchmesser ersichtlich ist, müssen wie zuvor bereits erwähnt, weitere Wechselwirkungen vorhanden sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch recht deutlich, dass diese Beeinflussung konstant auftritt. Eine Gruppe von Werten (rote Werte in Abbildung 41), bei denen es sich um exakt ein Experiment handelt, mit Kanaldurchmessern von rund 100 nm, fällt aus dem Rahmen, da ihre Werte deutlich über denen der umgebenden Werte liegen und nicht dem allgemeinen Kurvenverlauf folgen. Weiter fallen die Fehler der berechneten Stromdichten auf, diese zeigen eindeutig eine Zunahme der Messgenauigkeit für höhere Kanaldurchmesser an. Leicht nachvollziehbar ist dieser Zusammenhang für die Stromspannungsmessungen, bei denen das Signal-Rausch-Verhältnis mit zunehmend gemessenem Strom zunimmt. Ein weiterer Fehler, der bei der Messung der IV-Kurven auftritt, ist die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb der Kanäle. Bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, ändert sich der Strom mit der Zeit. Für die Kanaldurchmesser und Kanaldichten wurden die Fehleranfälligkeiten bereits diskutiert. Aus den Fehleranfälligkeiten ist eine, der Realität entgegengesetzte, Abweichung der elektrischen Stromdichten, zu kleineren Werten zu erwarten.

6.2. Polymermodifizierte Membranen

Bevor ein Polymer auf den Membranen synthetisiert werden kann, sind zwei vorbereitende Funktionalisierungsschritte nötig, die in Schema 10 dargestellt sind. Beide Schritte ändern die Oberflächeneigenschaften der Membranen. Nach der Kopplung des Diamins an die Carboxygruppen sollte die Oberfläche, sowohl bei pH 3, als auch bei pH 7,5 gleich stark, positiv geladen sein, da Amine starke Basen darstellen. Die Anbindung des CTA hingegen sollte die Oberfläche dauerhaft neutralisieren, da dieser nach Anbindung an die Oberfläche weder basische noch saure funktionelle Gruppen trägt. Starke Nukleophile stellen allerdings eine Gefahr für Thioester dar, diese lassen sich leichter als normale Ester durch Nukleophile spalten, weswegen eine Messung bei pH 10 nicht durchgeführt wurde. Durch Hydrolyse würde der CTA zerstört und eine Polymerisation von der Oberfläche wäre nicht mehr möglich.



Schema 10: Schematischer Verlauf der Funktionalisierung der PET-Oberfläche.

Gleich stark geladene Oberflächen bei saurem und neutralem pH-Wert würden keine Änderung in der elektrischen Stromdichte bedeuten. Genau dieses Verhalten ist aus Abbildung 42 für die aminierten Membranen zu erkennen. Die elektrischen Stromdichten bleiben mit wenigen Ausnahmen, die geringe Änderungen zeigen, quasi konstant.

Bei asymmetrischen Kanälen ist eine Unterscheidung der Ladungsart durch IV-Kurven möglich. Abhängig von der Ladung zeigen diese Kanäle eine Rektifikation bei positiver oder negativer Spannung. Neutrale Kanäle hingegen zeigen keine Rektifikation.^[76,122] Für zylindrische Kanäle sind beide Parameter aus IV-Kurven nicht bestimmbar. Einzige Änderungen lassen sich bestimmen.^[105] So kann an dieser Stelle nur mit Sicherheit festgestellt werden, dass die elektrische Stromdichte unabhängig vom pH-Wert der Elektrolytlösung ist. Eine geladene Oberfläche wird jedoch auf Grundlage der Basizität von Aminen und der Lage der bestimmten Stromdichten in der Größenordnung der nichtmodifizierten Membranen bei pH 7,5 angenommen.^[122]

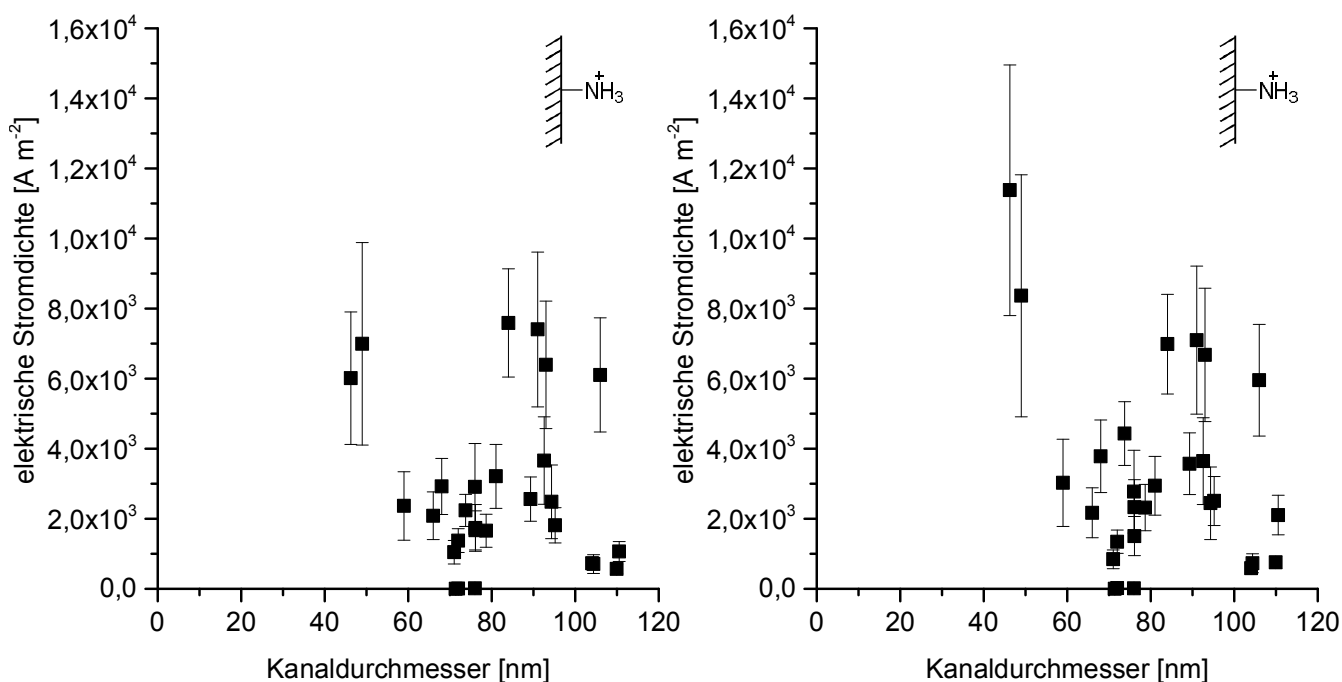


Abbildung 42: Vergleich der elektrischen Stromdichte aminierter Membranen in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser bei pH 3 (links) und bei pH 7,5 (rechts). Die Inserts zeigen die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (protonierte Amingruppen).

Eine durch Anbindung des CTAs funktionalisierte Membran sollte, da ihre Oberfläche keine dissoziierbaren Gruppen mehr aufweisen dürfte, ebenfalls keinen Unterschied in den elektrischen Stromdichten zeigen. Gleichzeitig sollten die Stromdichten weiter abnehmen, da einerseits die Steigerung der Ionenkonzentration im Bereich der elektrischen Doppelschicht für ungeladene Kanalwände entfällt, während eine Hydrophobierung der Kanalwand stattfindet. Dies wiederum verringert die Wechselwirkungen mit den Ionen und führt innerhalb der Kanäle ebenfalls zu geringeren Ionenkonzentrationen. Aus den Ergebnissen der CTA-funktionalisierten Membranen in Abbildung 43, kann geschlossen werden, dass die Anbindung funktioniert hat. Einerseits zeigt die überwiegende Zahl der Messungen eine Verringerung der Stromdichten nach der CTA-Kopplung, von circa $2000 - 2500 \text{ A m}^{-2}$ zu rund 1000 A m^{-2} , andererseits zeigen sich keine Unterschiede in den elektrischen Stromdichten zwischen pH 3 und pH 7,5. Die elektrischen Stromdichten nehmen bei kleinen Durchmessern (bis $\sim 70 \text{ nm}$) zu rund 50 % und mehr ab, bei Durchmessern $> 70 \text{ nm}$ beträgt die Abnahme 10 – 50 %. Bei den Werten, die keine Änderung bzw. einen Anstieg der elektrischen Stromdichten zeigen, muss es zu Unstimmigkeiten während der Messung gekommen sein: beispielsweise zu Leckströmen durch Feuchtigkeitsbrücken oder Defektstellen in den Membranen. In den vorausgegangenen wie auch in den nachfolgenden Messungen zeigen diese Membranen ein dem Durchschnitt entsprechendes Verhalten. Eine Nachmessung geschieht in Fällen, in denen die IV-Kurven keinen plausiblen Verlauf zeigen. Fallen die elektrischen Stromdichte nach ihrer Berechnung, aufgrund der Kanaldurchmesser und Kanaldichten, aus dem erwarteten Rahmen, ist eine Nachmessung nicht möglich, da sich einerseits Farbstoff aus der Kanaldichtebestimmung an die Membran anlagert, andererseits ein Teil der Membran herausgeschnitten werden muss, um die Kanaldurchmesser bestimmen zu können.

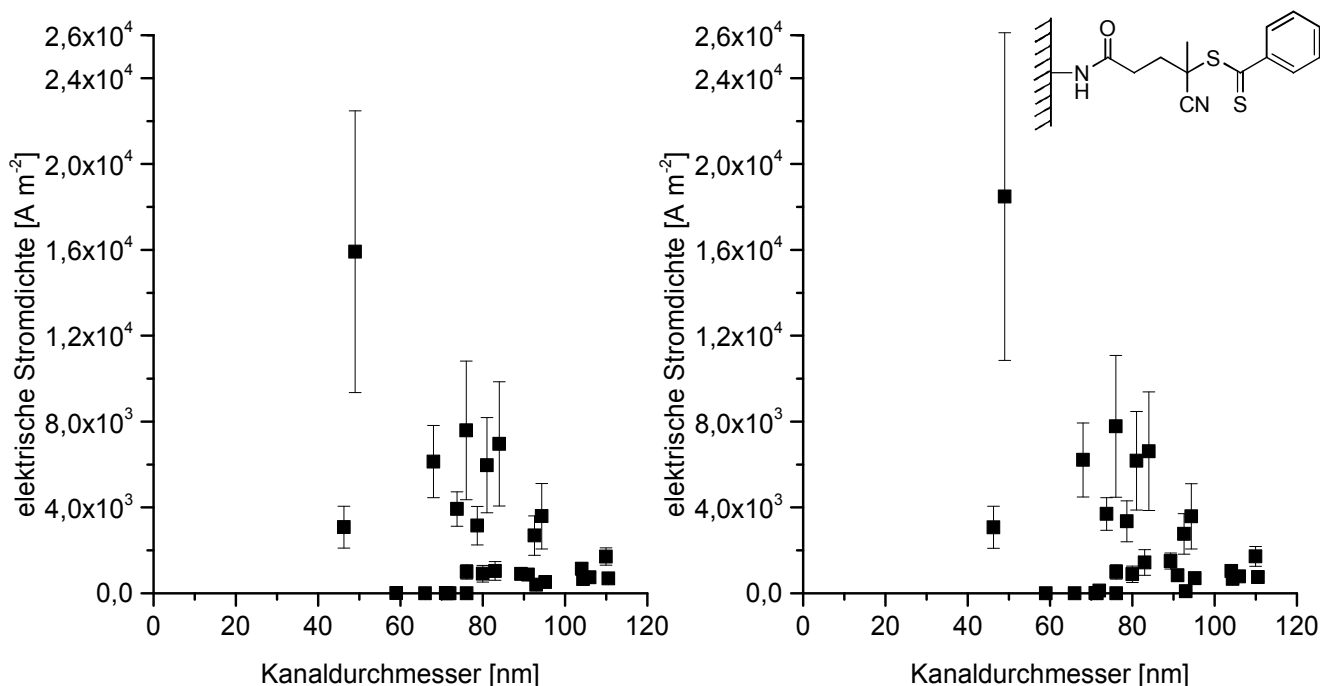


Abbildung 43: Vergleich der elektrischen Stromdichte CTA-funktionalisierter Membranen in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser bei pH 3 (links) und bei pH 7,5 (rechts). Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (immobilisierte CTA-Moleküle) für beide Graphen.

Beide Funktionalisierungsschritte zeigen in den Abbildung 40 und 41 eine deutlich geringere Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser, als die nichtmodifizierten Membranen. Gleichzeitig ist ein Anstieg in der Streuung der Ergebnisse zu beobachten. Dies lässt sich leicht durch die Ausbeuten der Funktionalisierungsschritte erklären: Laufen diese nicht vollständig ab, verbleiben funktionelle Gruppen, aus dem vorangegangenen Stadium der Membran, auf der Oberfläche zurück. Aminierte Membranen enthalten demnach geringe Mengen Carboxygruppen, CTA-funktionalisierte Membranen und zusätzlich noch Amingruppen. Diese beeinflussen den Ionenfluss und führen so zu einer stärkeren Streuung und gegebenenfalls auch dazu, dass sich einzelne Messwerte nicht erwartungsgemäß verhalten.

Im weiteren Verlauf werden die Membranen nicht mehr in Abhängigkeit des Durchmessers, sondern der Molmasse, des frei in Lösung zeugten Polymers, untersucht und nach ihren Durchmessern in zwei Gruppen geteilt. Die erste Gruppe enthält die Membranen mit Durchmessern von ca. 40 nm, die zweite Gruppe mit dem Durchmesser von rund 100 nm. Beide Gruppen werden jeweils in Abhängigkeit von der Molmasse und zunächst in ihrem neutralen Zustand bei pH 3 betrachtet. Die Notwendigkeit der Einführung von Untergruppen, abhängig von den Polymerisationsbedingungen, ergibt sich auf Grund der divergierenden Ergebnisse. Ausgefüllte Symbole beschreiben hier das $M_n 110.000$ -System, während die offenen Symbole für das $M_n 13.000$ -System stehen. Die Ergebnisse der Membranen, mit 40 nm sowie 100 nm Kanaldurchmesser nach der Polymerisation, zeigen in Abbildung 44 zunächst eine starke Streuung. Diese ist bis zu einer Molmasse von $15.000\text{--}20.000\text{ g mol}^{-1}$, unabhängig von den Polymerisationsbedingungen, sie pendelt um einen konstanten Wert von rund 5.000 A m^{-2} . Dies entspricht in etwa der Hälfte der elektrischen Stromdichte nichtmodifizierter Membranen. Erst bei höheren Molmassen scheinen ein Teil der Membranen bei 40 nm Kanaldurchmesser eine geringe Steigerung der elektrischen Stromdichte zu zeigen. Im Rahmen der Fehler ist allerdings davon auszugehen, dass es sich um Messungenauigkeiten handelt und es zu starken Schwankungen um den Wert von 5.000 A m^{-2} kommt. Besonders, da die Verankerung eines Polymers innerhalb der Kanäle zu einer Verengung und somit Abnahme der elektrischen Stromdichte führen sollte. Diese Annahme kann

durch einen Vergleich mit größeren Kanaldurchmessern allerdings weder bestätigt noch widerlegt werden, da für diese keine Werte im entsprechenden Molmassenbereich vorliegen.

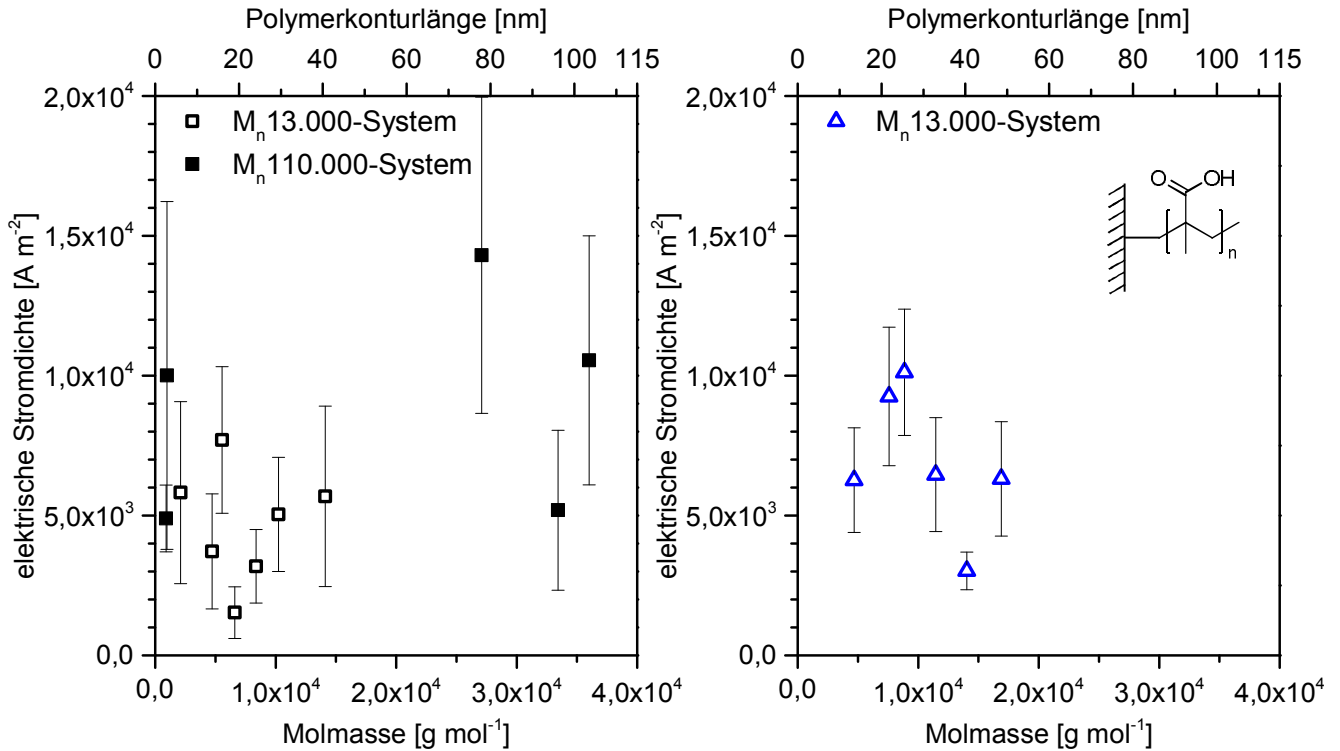


Abbildung 44: Vergleich der elektrischen Stromdichte PMAA-funktionalisierter Membranen, in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei pH 3 für Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) sowie einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Das $M_n 13.000$ -System (offene Symbole) und das $M_n 110.000$ -System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche abhängig vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Die Polymerkonturlänge l_K , Länge einer völlig gestreckte Polymerkette, wird nach Gleichung 21^[132], aus der Länge einer Wiederholungseinheit l_{WE} , mit 0,25 nm angenommen, und dem Polymerisationsgrad N , der aus der zahlenmittleren Molmasse M_n und der Molmasse des Monomers M erhalten wird, berechnet. So ergibt sich für eine PMAA-Kette einer Molmasse von $40.000 \text{ g mol}^{-1}$ und der Molmasse des Monomers von 86 g mol^{-1} eine Konturlänge von rund 116 nm.

$$l_K = N \cdot l_{WE} = \frac{M_n}{M} \cdot l_{WE} \quad \text{Gl. 21}$$

An dieser Stelle kann, ausgehend von den bisherigen Ergebnissen, noch kein expliziter Zusammenhang zwischen der Polymerlänge und der elektrischen Stromdichte im neutralen Zustand hergestellt werden. Nach Brunsen *et al.* wäre dies, jedoch sowohl im neutralen, wie auch im später betrachteten geladenen Zustand, zu erwarten^[133], vorausgesetzt das Polymer besitzt eine ausreichende Länge. Daher wird zur besseren Beurteilung der Ergebnisse der prozentuale Anteil der elektrischen Stromdichte nach der Polymerisation im Verhältnis zur nichtmodifizierten Membran gebildet. Entsprechend sind in Abbildung 45 die relativen elektrischen Stromdichten in Bezug auf den Ausgangswert vor der Funktionalisierung für das $M_n 13.000$ -System aufgetragen.

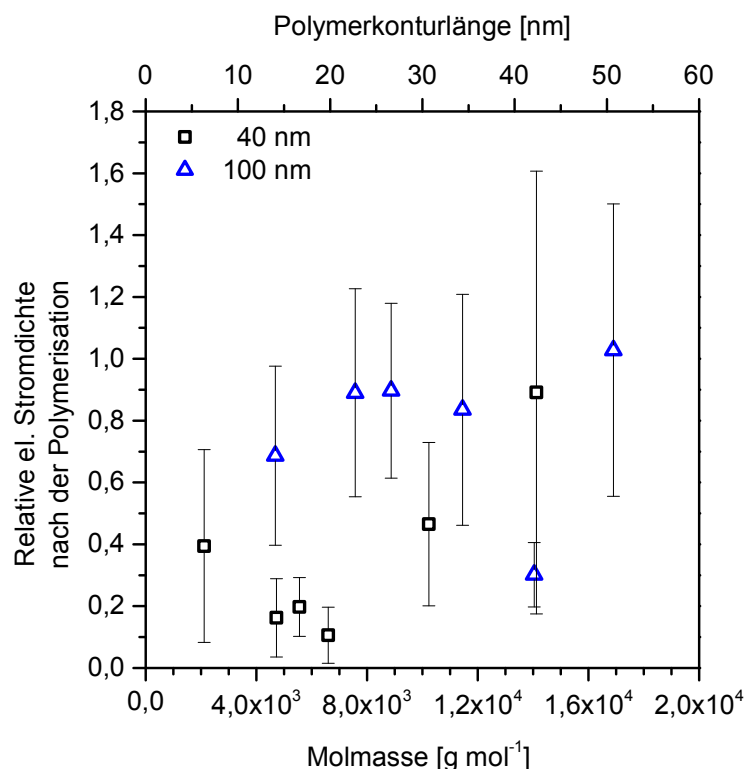


Abbildung 45: Vergleich der relativen elektrischen Stromdichten nach der Polymerisation von PMAA, in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers, im Verhältnis zu den Werten der nichtmodifizierten Membranen für das M_n 13.000-System für 40 nm (schwarze offene Quadrate) und 100 nm (blaue offene Dreiecke) Kanaldurchmesser, bei einer Kanaldichte von je 10^6 Kanälen pro cm^{-2} .

Für 40 nm Kanaldurchmesser lässt sich die Reduktion der elektrischen Stromdichte gut erkennen. Sie fällt nach der Polymerisation auf rund 30 %. Auch ein leichter Anstieg mit zunehmender Molmasse ist ersichtlich. Unter Berücksichtigung der Fehler und der starken Streuung in Abbildung 44 ist dies jedoch auf die Messfehler zurückzuführen. Kanaldurchmesser von 100 nm wiederum zeigen keine Änderung innerhalb des gemessenen Molmassenbereichs und mit 0,9 ebenfalls kaum eine Abweichung der elektrischen Stromdichte zu nichtmodifizierten Membranen. Die Größe des Polymers reicht nicht aus, um eine signifikante Änderung der Stromdichte zu bewirken. Dieses Verhalten wird auch für die Kanäle mit 40 nm Durchmesser erwartet. Bedingt durch den steilen Anstieg der elektrischen Stromdichte für nichtmodifizierte Membranen mit kleinen Durchmessern, handelt es sich bei dieser Abnahme jedoch sehr wahrscheinlich um ein Artefakt. Andererseits besitzen die Polymerketten auf der Außenseite der Membranen ebenfalls einen Einfluss, so kann es zu einer teilweisen Bedeckung der Kanäle kommen. In der Literatur herrscht eine Diskussion darüber, ob freier CTA, während der RAFT-Polymerisation zu gleichen Molmassen zwischen freiem und gebundenem Polymer führt oder nicht.^[63] Tom et al. konnten für eine lichtinduzierte Polymerisation mittels Iniferter zeigen, dass durch die Reduktion der Kettenlänge an der Außenfläche der mesoporösen Silikaschicht die Länge innerhalb der Poren anstieg.^[88] Da ein zu schnelles Wachstum der Ketten an der Oberfläche zu einer Diffusionsblockade führte. An der Außenfläche herrschen während der Polymerisation somit nicht zwingend die gleichen Bedingungen wie innerhalb der Kanäle, sodass dort die Längen der Polymerketten von denen im Inneren der Kanäle abweichen. Aus den später gezeigten Teilchenstromdichten lässt sich diese Vermutung untermauern. Dort wird gezeigt, dass die vom Konzentrationsgradienten getriebene Diffusion bei den hier untersuchten Kanaldurchmessern sehr gering ist. Somit die Diffusion in die Kanäle sehr viel Zeit beansprucht.

Einfluss auf die Länge der Polymerketten und somit die elektrische Stromdichte besitzen die verschiedenen Polymerisationsbedingungen. Bei dem M_n 13.000-System (geringeres Verhältnis von Monomer zu CTA: 600:4) liegen mehr wachsende Ketten pro Volumenanteil vor, sodass die Polymerisation schneller verläuft. Für die Polymerisation in den Kanälen und der Membranaußenfläche bedeutet dies, dass weniger Zeit zur Diffusion von neuem Monomer in die Kanäle bis zur Beendigung der Polymerisation zur Verfügung steht.^[134] Da die Versorgung innerhalb der Kanäle mit frischem Monomer bedingt durch die Diffusion ohnehin als geringer angenommen werden muss als in der freien Lösung, ist davon auszugehen, dass die Polymere innerhalb der Kanäle deutlich langsamer anwachsen als in freier Lösung. Begründen lässt sich hieraus, weshalb Abbildung 44 keine Änderung der elektrischen Stromdichte für die untersuchten Membranen zeigt, dass die Molmassen der Polymere nicht ausreichen, um eine Reduktion des freien Kanalvolumens und somit der Stromdichte zu bewirken.

Zusammengefasst kann für das M_n 13.000-System gesagt werden, dass für Kanäle mit 40 nm Durchmesser Molmassen von $40.000 \text{ g mol}^{-1}$ und bei 100 nm $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ nicht ausreichen, um eine Änderung in der elektrischen Stromdichte zu erreichen. Überprüft und erweitert werden diese Ergebnisse durch analoge Experimente mit höherer Kanaldichte (10^8 Kanäle pro cm^2). In Abbildung 46 zeigt sich das erwartete Verhalten: Sowohl bei 40 nm, als auch bei 100 nm Kanaldurchmesser, nehmen die Werte der elektrischen Stromdichte mit der Molmasse des Polymers ab. Auffällig ist die Differenz der Startwerte, wenn theoretisch kein Polymer in den Kanälen vorhanden ist. Extrapolation der Ergebnisse auf 0 g mol^{-1} des Polymers (keine Modifikation), führt zu Werten von etwa 2000 A m^{-2} für 40 nm Kanaldurchmesser und 500 A m^{-2} für 100 nm Kanaldurchmesser. Diese entsprechen jeweils etwa 20 % des Wertes der nichtmodifizierten Membranen und liegen innerhalb der Größenordnung der CTA-Modifizierten Membranen. Die zweite Untergruppe der Membranen mit 100 nm Durchmesser im M_n 13.000-System, zeigt das bereits zuvor bei niedriger Kanaldichte beobachtete Verhalten. Analog zeigen diese Kanäle ebenfalls keine Änderung mit der Molmasse des Polymers. Die erreichte elektrische Stromdichte von circa 1250 A m^{-2} entspricht sehr genau den Werten vor der Polymerisation, was aus Abbildung 47 deutlich wird.

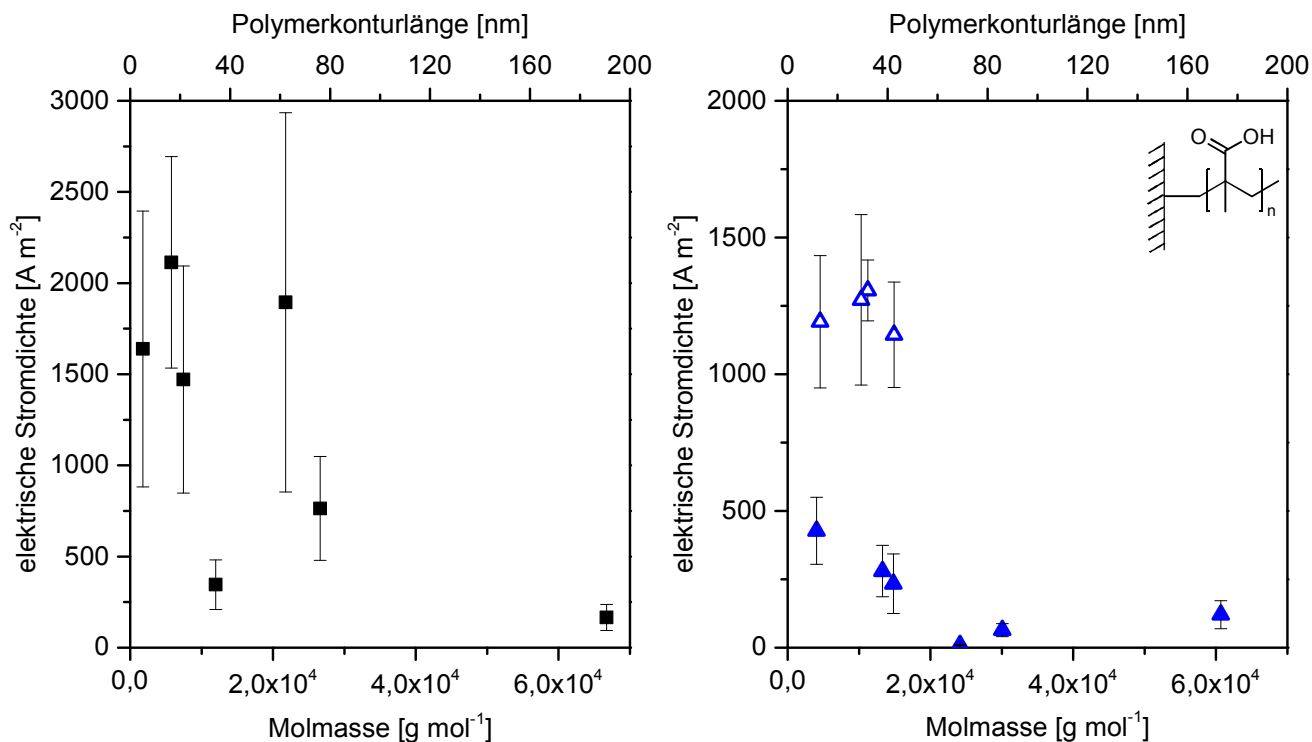


Abbildung 46: Vergleich der elektrischen Stromdichte PMAA-funktionalisierter Membranen, in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei, pH 3 für Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10⁸ Kanälen pro cm². Das M_n13.000-System (offene Symbole) und das M_n110.000-System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

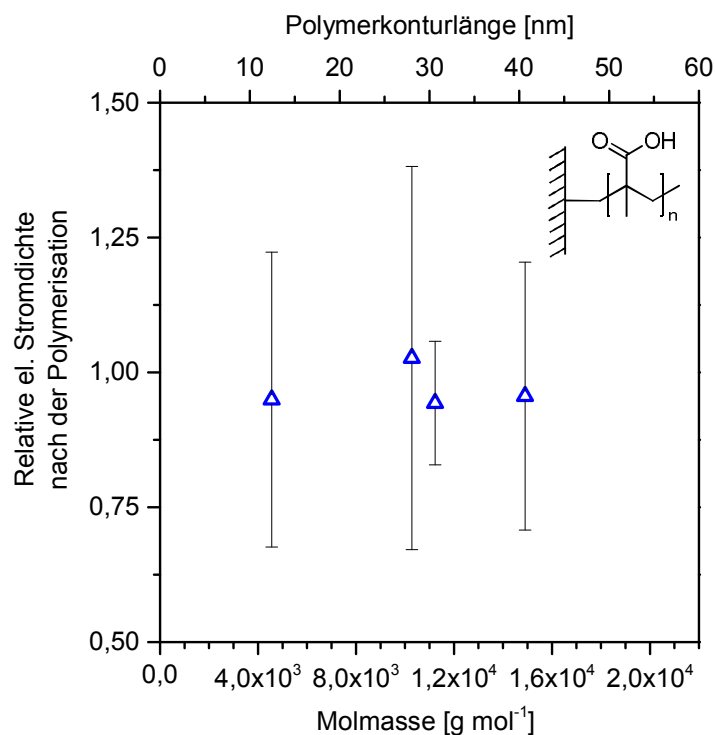


Abbildung 47: Vergleich der relativen elektrischen Stromdichten nach der Polymerisation von PMAA, in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers, im Verhältnis zu den Werten der nichtmodifizierten Membranen für das M_n13.000-System für 100 nm Kanaldurchmesser bei einer Kanaldichte von 10⁸ Kanälen pro cm². Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA).

Resümierend lässt sich sagen, dass die Messungen bei einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 keine Beeinflussung des Stromflusses durch die Molmasse des Pfropfpolymeren gezeigt haben, wohl aber jene mit höherer Kanaldichte. Letzteres jedoch nur für das $M_n 110.000$ -System (Monomer-CTA-Verhältnis von 5000:4), bei dem es für 100 nm Kanaldurchmesser eine Grenzmolmasse von etwa $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ gibt, die mit ihrer Konturlänge sehr genau dem Kanalradius entspricht. Für 40 nm Kanäle ist solch eine Grenzmolmasse ebenfalls zu erwarten, auf Grund der starken Streuung der Molmassen jedoch schwer zu bestimmen. Eine grobe Abschätzung aus Abbildung 46 ergibt den Bereich von $40.000 - 60.000 \text{ g mol}^{-1}$, dabei ist die Konturlänge des Polymeren etwa 3-mal größer als der Kanalradius und somit ebenfalls deutlich größer als der Durchmesser. Wobei erneut an die real deutlich geringeren Werte der Molmasse innerhalb der Kanäle erinnert werden muss. Daraus folgt, dass Polymerisationen mit dem $M_n 13.000$ -System nicht nur allgemein zu kürzeren Polymerketten führen, sondern ebenfalls innerhalb der Nanokanäle keine Änderung des Stromflusses hervorrufen. Nach Biesalski *et al.* ist die Quellung einer PMAA Schicht, auf planaren Oberflächen, im geladenen Zustand auf maximal 50 % der Konturlänge beschreiben^[135], was zur Vermutung führt, dass im vorliegenden Fall von Nanokanälen eine noch geringere Schichtdicke erreicht wird, da sich die Ketten gegenseitig deutlich stärker als im planaren Fall beeinflussen. Daraus resultiert, dass das Minimum der Stromdichte erst bei Konturlängen deutlich über dem Radius der Kanäle erreicht wird. Abbildung 46 zeigt dieses Verhalten jedoch nur für die kleineren Kanäle mit 40 nm Durchmesser. Kanäle mit 100 nm Durchmesser zeigen ein Minimum bei einer Konturlänge die in etwa dem Radius entspricht. Für dieses Verhalten gibt es zwei entgegengesetzte Erklärungsansätze: Eine unwahrscheinliche, vollständige Streckung der Kette wäre eines der Szenarien. In diesem Fall müssten die kleineren Kanäle jedoch deutlich früher ihre minimale elektrische Stromdichte erreichen. Wahrscheinlicher ist, dass es bedingt durch die Viskosität der Lösung bei höheren Umsätzen der Polymerisation und gleichzeitiger starker Verjüngung des freien Kanalvolumens durch die wachsenden Ketten zum Erliegen der Diffusion innerhalb der Kanäle kommt.

Um den Einfluss der Polymerlänge und somit der Reduktion des freien Volumens besser zu verstehen, wird analog zu den zuvor durchgeführten Messungen ein zweites Polymer (PDMAA) zum Vergleich untersucht, welches als Amid pH-unabhängig ungeladen^[136] und in wässrigen Systemen gequollen vorliegt. Verwendet wurden Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Bei pH 3 zeigt sich, für Membranen mit Kanaldurchmessern von 80 nm sowie 100 nm, in Abbildung 48 ein allgemein abnehmender Trend der elektrischen Stromdichten mit der Molmasse des Polymeren, wie es bereits zuvor für PMAA bei hoher Kanaldichte und höheren Molmassen beobachtet wurde. Dies entspricht der Erwartung, da durch die Polymerketten das freie Volumen innerhalb der Kanäle reduziert wird. Entgegen der für PMAA erhaltenen Werte der Konturlänge bei minimaler Stromdichte (circa 50 nm Konturlänge bei 100 nm Kanaldurchmesser) liegen die Werte nun mit etwa 120 nm deutlich höher. Wurde zuvor ein Minimum bei einer Konturlänge im Bereich des Radius beobachtet, so liegen sie nun bei über dem doppelten Wert. Dies ist das Resultat der deutlich höheren Polymerisationsgeschwindigkeit von PDMAA. Bis zu 10 Stunden liefen die Polymerisationen, bei PMAA hingegen dauerten sie bis zu 48 Stunden für vergleichbare Molmassen. Aus den verschiedenen Polymerisationsgeschwindigkeiten resultiert, wie zuvor bei den unterschiedlichen Monomer-CTA-Verhältnissen, dass die PDMAA Ketten innerhalb der Kanäle kürzer sind als PMAA Ketten bei vergleichbaren Konturlängen.

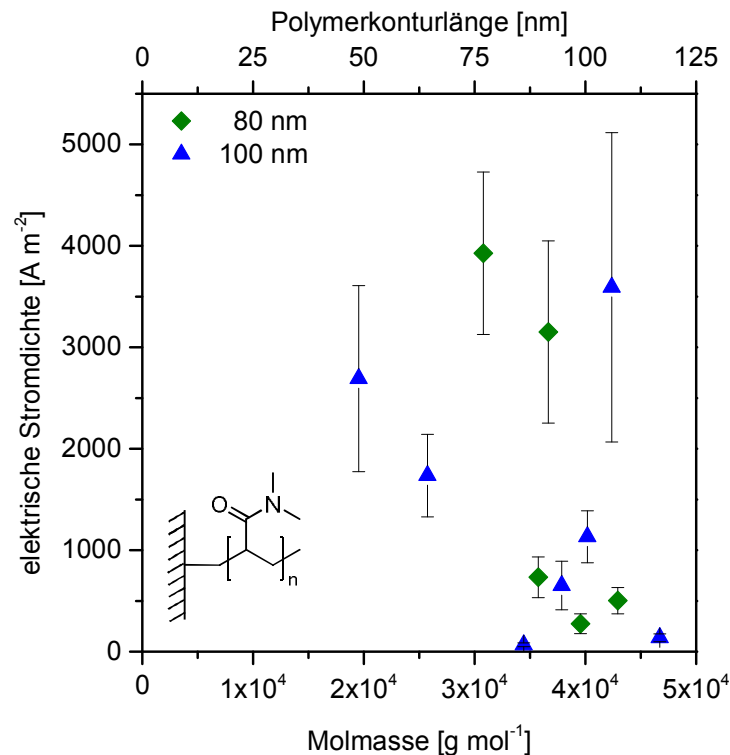


Abbildung 48: Vergleich der elektrischen Stromdichte PDMAA-funktionalisierter Membranen in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei pH 3 für Membranen mit Kanaldurchmessern von 80 nm (grün) und 100 nm (blau) sowie einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PDMAA).

Unabhängig vom pH-Wert liegt das Polymer ungeladen vor, weshalb folglich auch keine ionischen Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Elektrolytionen auftreten können. Um diese Unabhängigkeit vom pH-Wert und die Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte von der Molmasse zu bestätigen, wurden die Messungen bei pH 7,5 wiederholt. Aus Abbildung 49 wird ersichtlich, dass die Messung bei pH 7,5 quasi identische Werte zu den Messungen bei pH 3 liefert. Besonders aus der Auftragung des Verhältnisses der Stromdichten von pH 7,5 zu pH 3 in Abbildung 49 (rechts) wird deutlich, dass diese erwartungsgemäß im Rahmen der Messgenauigkeit um den Wert 1 pendeln. Eine Änderung des pH-Wertes führt zu keiner Änderung der elektrischen Stromdichten.

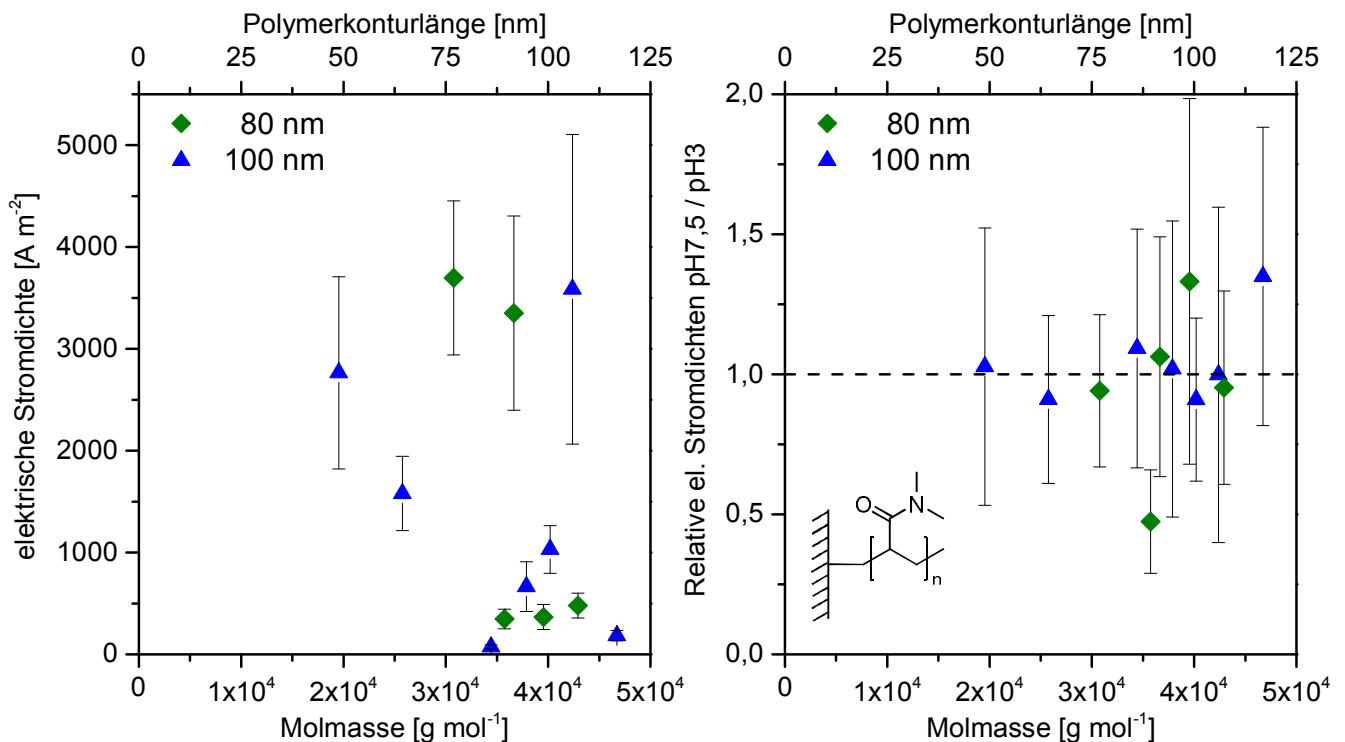


Abbildung 49: Vergleich der Kanäle mit 80 nm (grün) und 100 nm (blau) sowie einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Links: Die elektrischen Stromdichten PDMAA-funktionalisierter Membranen, in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei pH 7,5. Rechts: Die Verhältnisse der elektrischen Stromdichten zwischen pH 7,5 und pH 3 nach der Polymerisation von PDMAA, in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (PDMAA) für beide Graphen.

Bisher zeigen die Membranen eine Abnahme der elektrischen Stromdichte mit steigender Molmasse. Bestätigt wird dieser Eindruck durch die Auftragung der prozentualen Anteile der elektrischen Stromdichte zwischen dem polymermodifizierten und dem nichtmodifizierten Zustand gegen die Molmasse. In Abbildung 50 sind eben diese Auftragungen für pH 3 (links) und pH 7,5 (rechts) gezeigt. Erwartungsgemäß fallen die Verhältnisse mit zunehmender Molmasse ab, was die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Polymermolmasse beweist. Gleichzeitig zeigt sich bis $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ eine Differenz von 50 % zwischen den beiden pH-Werten, die danach verschwindet. Hervorgerufen wird dieses Verhalten durch die pH-abhängige Leitfähigkeit der nichtmodifizierten Membranen. Diese zeigen durch die Oberflächenladung bei pH 7,5 eine höhere elektrische Stromdichte als bei pH 3. Da bei pH 3 sowohl die nichtmodifizierte, wie auch die modifizierte Membran eine ungeladene Oberfläche besitzen, ist für kleine Molmassen unterschied feststellbar. Bei pH 7,5 hingegen, besitzt die nichtmodifizierte Membran eine negative Oberflächenladung und dadurch eine höhere Leitfähigkeit. Das ungeladene Polymer besitzt diesen Effekt nicht und zeigt daher eine geringere elektrische Stromdichte.

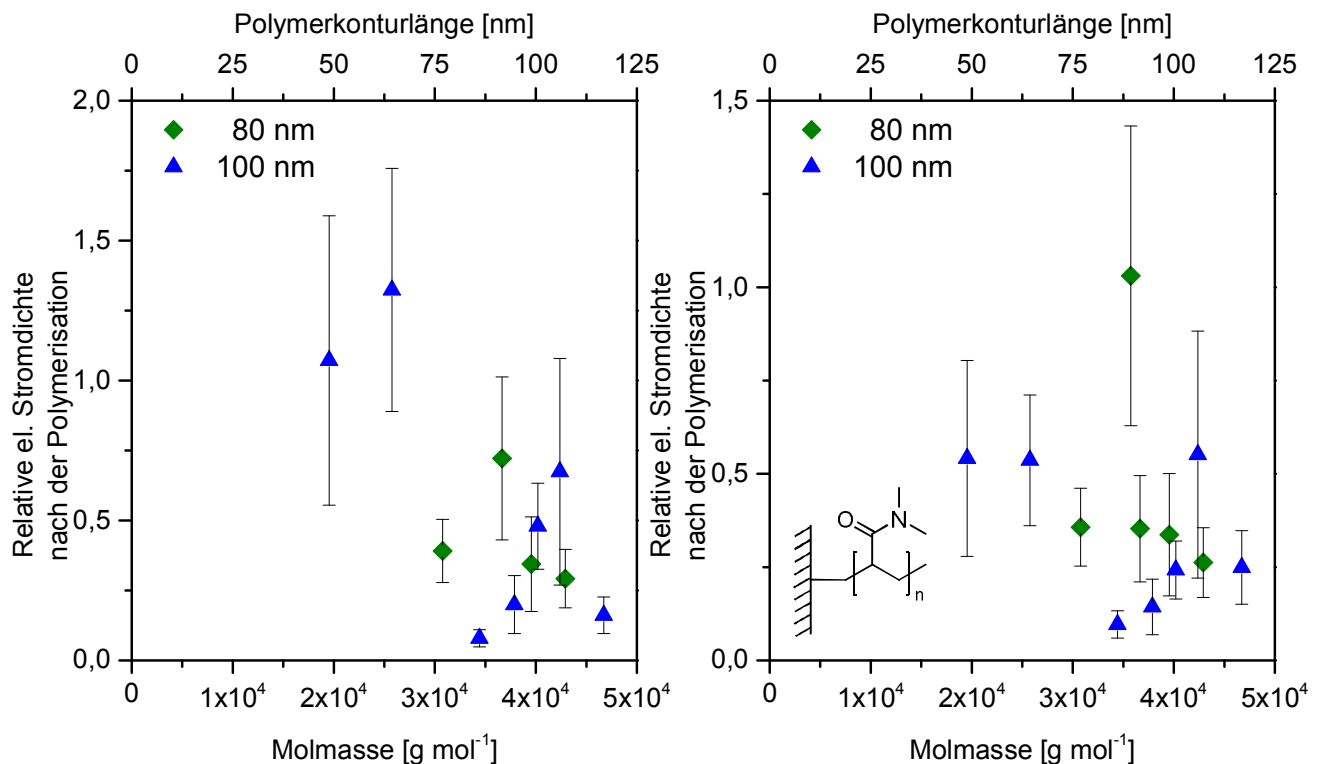


Abbildung 50: Vergleich der prozentualen Anteile der elektrischen Stromdichten nach der Polymerisation von PDMAA in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers, im Verhältnis zu den Werten der nichtmodifizierten Membranen für pH 3 (links) und pH 7,5 (rechts) mit 80 nm (grün) und 100 nm (blau) Kanaldurchmesser bei einer Kanaldichte von 10⁶ Kanälen pro cm². Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (PDMAA) für beide Graphen.

6.3. Einfluss des pH-Wertes

Nachdem das Transportverhalten der Nanokanäle im neutralen Zustand untersucht wurde und widersprüchliche Ergebnisse erhalten wurden, sollte geprüft werden, wie sich die Kanäle im geladenen Zustand verhalten. Daraus lässt sich weiter schließen, wie das Schaltungsverhalten abhängig von der Molmasse des Polymers eingestellt werden kann. Für die Membranen, die zuvor nicht das erwartete Verhalten zeigten, kann ebenfalls ermittelt werden, ob bei den Messungen der IV-Kurven bei pH 3 Artefakte auftraten oder ob die zuvor getroffenen Vermutungen haltbar sind.

Allgemein ist zu erwarten, dass die elektrischen Stromdichten analog zu den nichtmodifizierten Membranen bei pH 7,5 größer ausfallen als bei pH 3. Grund dafür ist erneut die erhöhte Ionenkonzentration innerhalb der Kanäle bedingt durch die elektrische Doppelschicht. Mit steigender Molmasse des Polymers müsste erneut ein Abfall in der elektrischen Stromdichte messbar sein, wobei die Differenz zwischen den Messungen bei pH 3 und pH 7,5 zur gleichen Zeit größer werden müsste. Ein Effekt, der aus der Steigerung der Ladungsdichte innerhalb der Kanäle resultiert, vergleiche Abbildung 51.

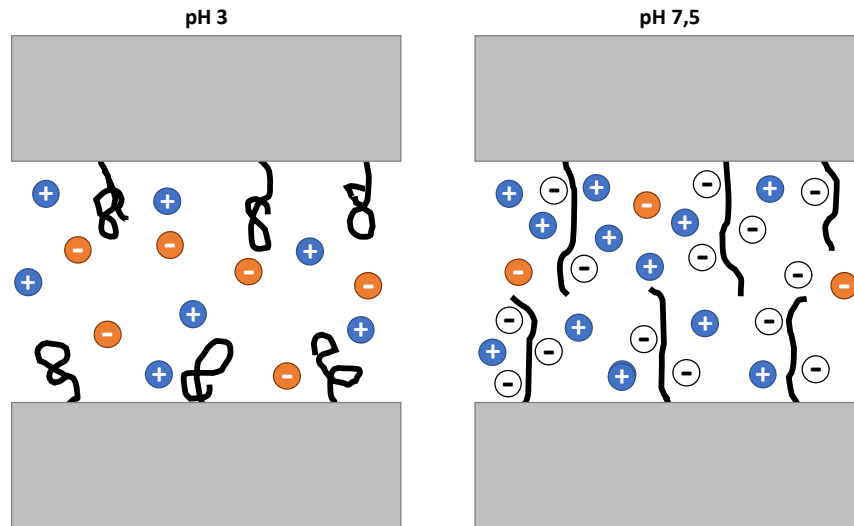


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Änderung der Elektrolytionenkonzentrationen (blau und orange) innerhalb der Kanäle bei pH 3 (links) und pH 7,5 (rechts) in Abhängigkeit der Ladung des Polymers (weiß).

Wie bereits aus den zuvor gesammelten Ergebnissen geschlossen wurde, kam es bei den Membranen der Kanaldichte 10^6 Kanäle pro cm^2 zu keiner nennenswerten Veränderung der Membranoberfläche. Bei den 40 nm Kanälen zeigt das $M_n 13.000$ -System keine Änderung, das $M_n 110.000$ -System allerdings eine Steigerung um rund 25 % für alle Werte. Bei 100 nm Kanälen zeigt sich eine Steigerung um rund 33 %. Analog zu den Messungen bei pH 3, zeigen die Membranen keine Abhängigkeit von der Molmasse im betrachteten Bereich (Abbildung 52).

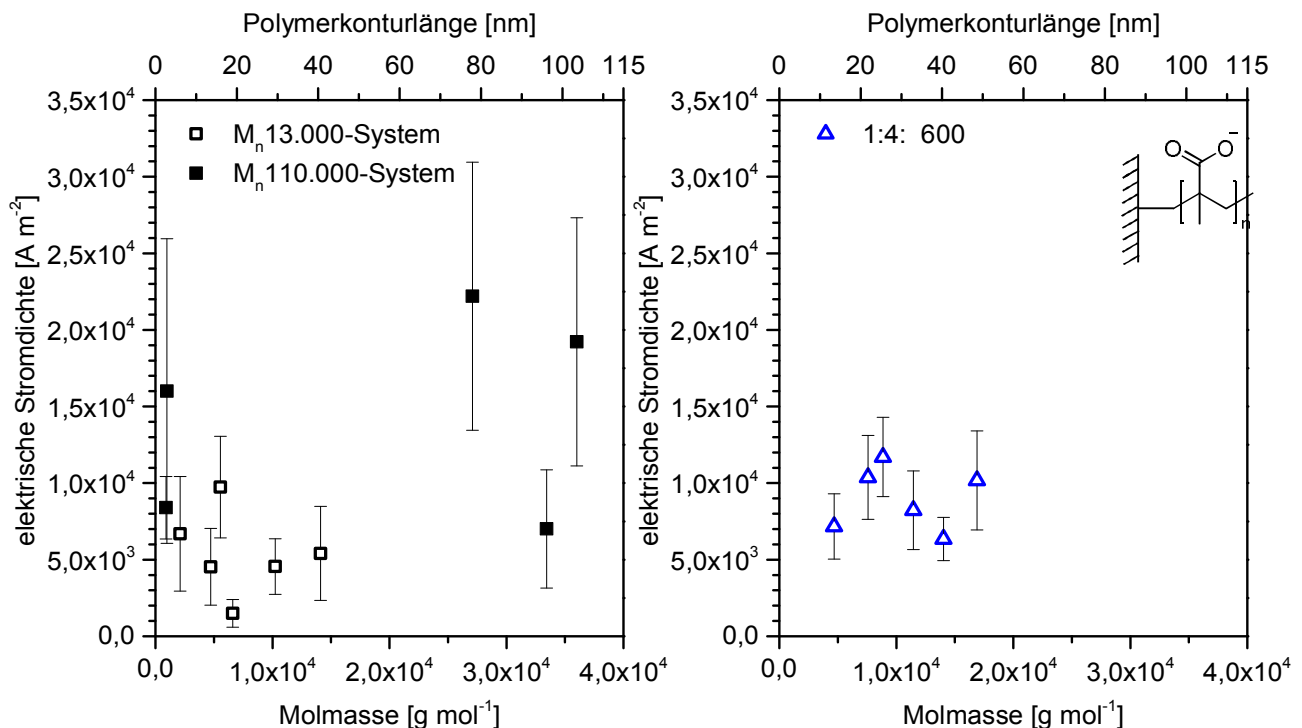


Abbildung 52: Vergleich der elektrischen Stromdichte PMAA-funktionalisierter Membranen in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei pH 10 für Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Das $M_n 13.000$ -System (offene Symbole) und das $M_n 110.000$ -System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Auch zeigen die Werte für das M_n 13.000-System bei 40 nm Kanaldurchmesser keine pH-abhängige Änderung. Einzig die Membranen des M_n 110.000-Systems zeigen eine geringfügige Änderung. Entgegen der Erwartung handelt es sich um einen konstanten Wert, nicht eine allmähliche Steigerung. Tritt keine Änderung der elektrischen Stromdichten in Abhängigkeit des pH-Wertes ein, so ist davon auszugehen, dass die Oberfläche keine dissoziierbaren Gruppen trägt. Dies wäre der Fall, wenn der CTA unverändert aus der Polymerisation hervorginge ohne, dass Monomer addiert wurde. Wahrscheinlicher ist eine Zersetzung des CTAs im Vorfeld der Polymerisation. Thiolgruppen statt Carboxygruppen würden dann die Oberfläche bedecken. Deren pK_s -Wert liegt deutlich höher was zu einer geringeren Ladung auf der Oberfläche führt.

Der erwartete Anstieg des Verhältnisses der elektrischen Stromdichten zwischen pH 10 und pH 3 ist bei 100 nm Kanälen zu beobachten, wie in Abbildung 53 gezeigt wird. Auf Grund der starken Streuung und des fehlenden allgemeinen Trends in den Abbildung 44 und 52 sind diese Werte jedoch mit Vorsicht zu bewerten. Andernfalls kann diese Streuung nur durch Verwechslungen der Membranen zwischen der Bestimmung der IV-Kurven und den Bestimmungen der Kanaldurchmesser respektive -dichten erklärt werden. Dies ist vorstellbar, jedoch unwahrscheinlich, da gleichzeitig eine so große Zahl an Membranen verwechselt worden sein müsste.

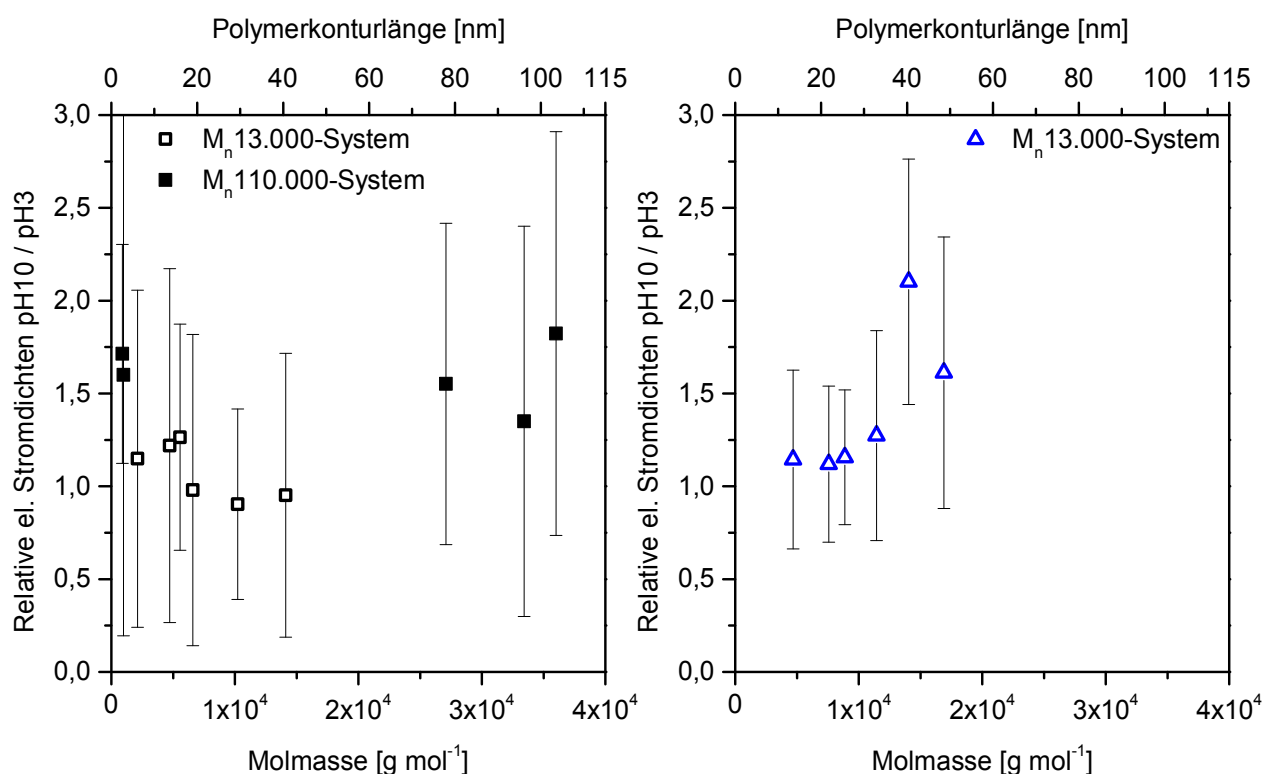


Abbildung 53: Vergleich der Verhältnisse der elektrischen Stromdichten zwischen pH 10 und pH 3 für PMAA-funktionalisierte Membranen in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers für Kanaldurchmesser von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 . Das M_n 13.000-System (offene Symbole) und das M_n 110.000-System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen.

Im nächsten Schritt wurden die vielversprechenderen Membranen höherer Kanaldichte bei pH 10 vermessen und in Abbildung 54 dargestellt. Nach den Ergebnissen aus Abbildung 46 zeigt sich, völlig erwartungsgemäß, analog die sinkende elektrische Stromdichte mit der Molmasse für das höhere Monomer-CTA-Verhältnis (M_n 110.000-System). Wie bereits zuvor beobachtet, ergibt sich für das M_n 13.000-System keine Änderung. Für Membranen mit 40 nm Kanaldurchmesser ist eine Steigerung der

elektrischen Stromdichten, in Bezug auf die bei pH 3 gemessenen Werte, bereits aus dem Startwert festzustellen. Für die Membranen größerer Durchmesser ist dieser Zusammenhang nicht feststellbar, hier liegen die Startwerte mit etwa 500 A m^{-2} im Bereich derer bei pH 3. Die Abnahme der elektrischen Stromdichte mit der Molmasse verläuft jedoch langsamer. Es resultiert eine Verschiebung der Grenzmolmasse von etwa $40.000 \text{ g mol}^{-1}$, bei der die elektrische Stromdichte ihr Minimum von rund 25 A m^{-2} erreicht auf $60.000 \text{ g mol}^{-1}$.

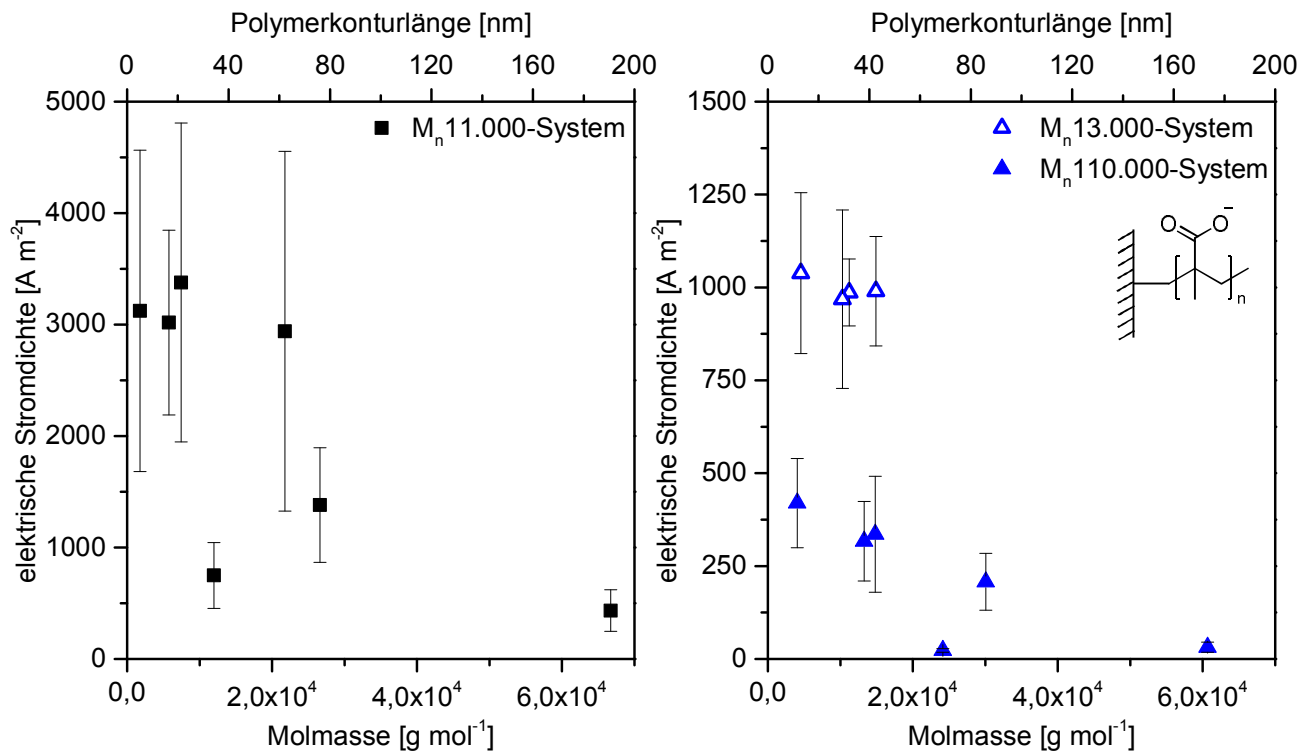


Abbildung 54: Vergleich der elektrischen Stromdichte PMAA-funktionalisierter Membranen in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers bei pH 10 für Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 . Das $M_n 13.000$ -System (offene Symbole) und das $M_n 110.000$ -System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Diese, bedingt durch die starke Streuung, nur grob zutreffenden Abschätzungen, lassen sich aus den Verhältnissen der elektrischen Stromdichten bei pH 10 und pH 3 noch deutlicher erkennen. Aus Abbildung 55 ist die allgemeine Steigerung der elektrischen Stromdichte auf 250 % beziehungsweise 300 % bei 40 nm und 100 nm eindeutig ersichtlich. Einzig die bereits erwähnten Membranen des $M_n 13.000$ -Systems zeigen, durch die sehr kurzen Polymerketten keine Änderung, und somit auch keine Abhängigkeit vom pH-Wert. Bei den Membranen mit 40 nm Kanaldurchmesser ist ein ansteigender Trend erkennbar. Große Messfehler aus der Kanaldurchmesserbestimmung verhindern jedoch eine eindeutige Bestimmung des Trends. Anders verhält sich dies für die Membranen mit 100 nm Kanaldurchmesser, diese zeigen einen eindeutigen Trend. Mit Zunahme der Polymermolmasse sinkt einerseits der Absolutwert der elektrischen Stromdichte von 500 A m^{-2} um rund 90 % auf circa 50 A m^{-2} . Die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen den beiden Schaltzuständen und folglich auch die Widerstandsdifferenz der Membran ist andererseits einstellbar.

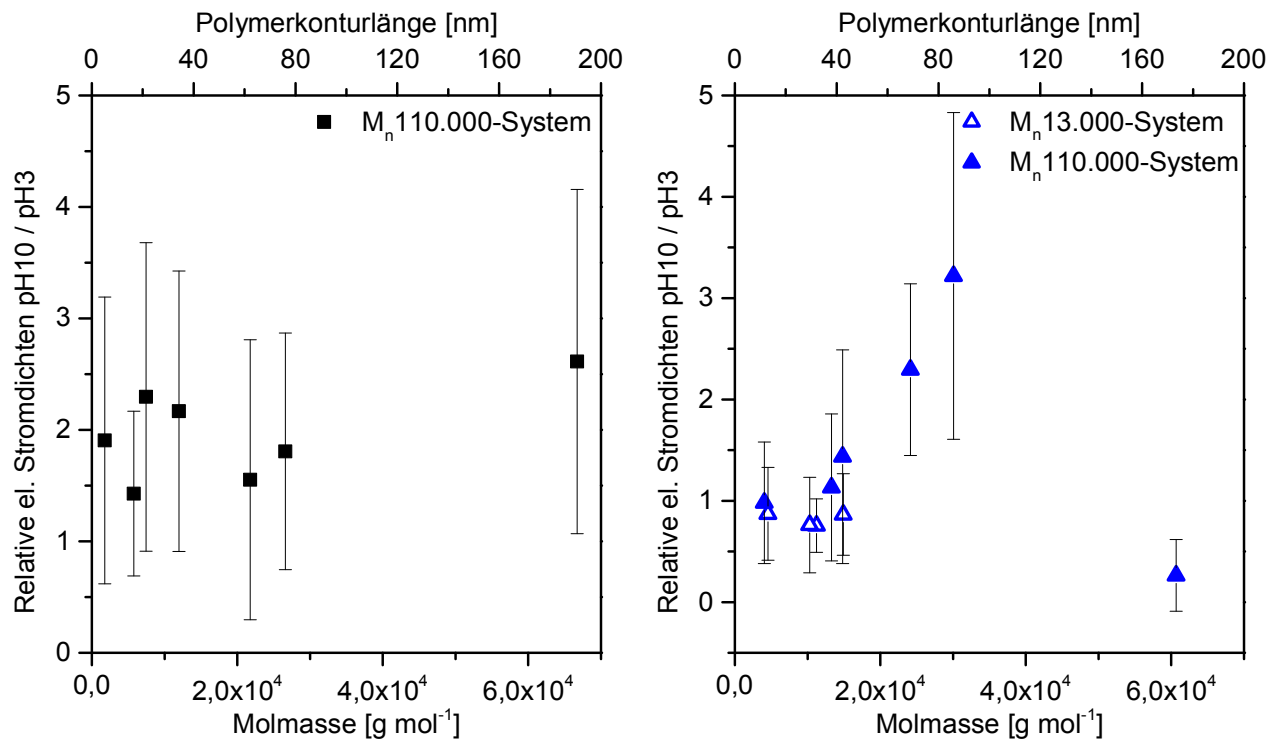


Abbildung 55: Vergleich der relativen elektrischen Stromdichten zwischen pH 10 und pH 3 für PMAA-funktionalisierte Membranen in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers für Kanaldurchmesser von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 . Das $M_n 13.000$ -System (offene Symbole) und das $M_n 110.000$ -System (gefüllte Symbole) wurden getrennt voneinander aufgetragen.

Auf Grund der geringen Beständigkeit des Basismaterials der Membranen, PET, gegenüber basischen Bedingungen, soll abschließend noch gezeigt werden, dass sich bereits ein pH-Wert von 7,5 eignet, um eine Schaltung des Transportverhaltens zu erzeugen. Die Messungen wurden analog durchgeführt und die erhaltenen elektrischen Stromdichten direkt in die Verhältnisse zu pH 3 gesetzt. Ein Vergleich der Ergebnisse bei pH 7,5 in Abbildung 56 mit den zuvor gezeigten Ergebnissen bei pH 10 zeigt, dass sich dieser pH-Wert nicht nur dazu eignet bereits eine Schaltung zu erreichen, es werden sogar sehr ähnliche Werte erreicht. Im Bereich der Messgenauigkeit ist von vergleichbaren Werten auszugehen.

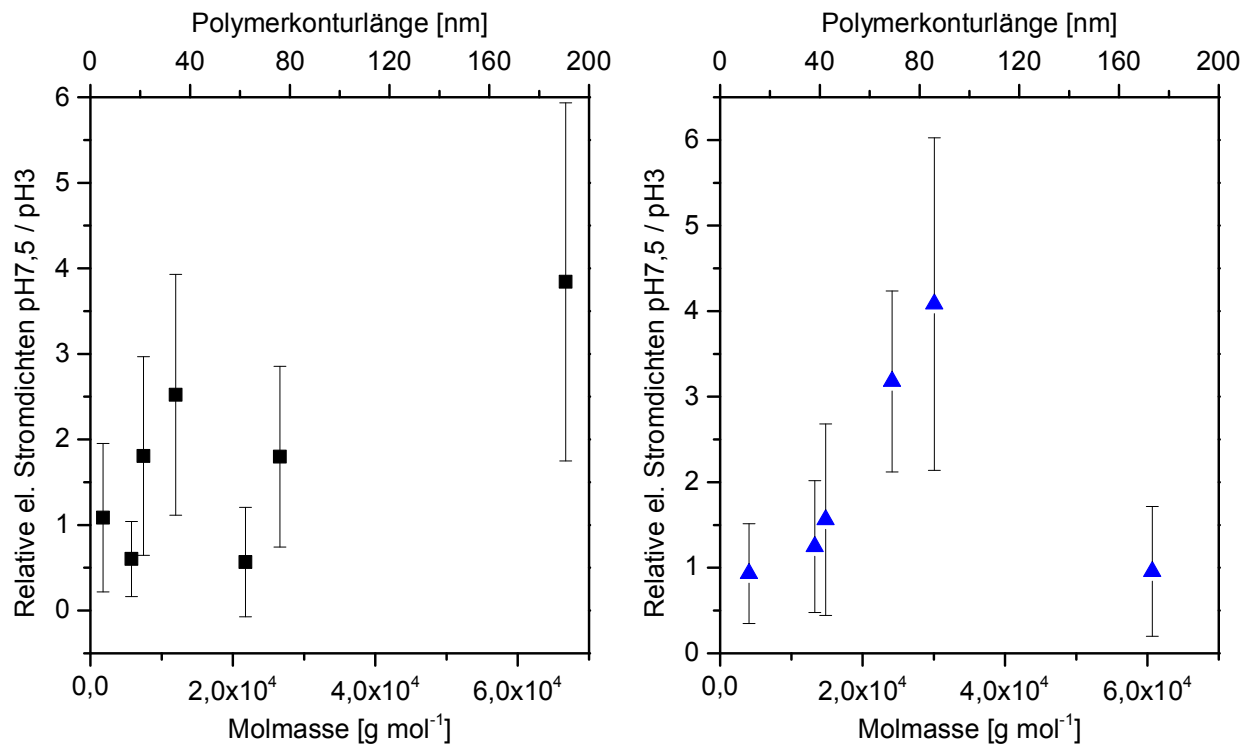


Abbildung 56: Vergleich der Verhältnisse der elektrischen Stromdichten des Mn110.000-Systems zwischen pH 7,5 und pH 3 für PMAA-funktionalisierte Membranen, in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymers für Kanaldurchmesser von 40 nm (links) und 100 nm (rechts) und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 .

6.4. Diskussion & Einordnung der Ergebnisse

Der erste Teil dieser Arbeit verfolgte das Ziel ein besseres Verständnis des Ionentransports durch Multikanalmembranen zu erhalten, wenn diese durch ein permanent gequollenes Polymer funktionalisiert sind, welches in Abhängigkeit des pH-Werts neutral oder negativ geladen vorliegen. Die hierzu durchgeführten Experimente liefern einige nützliche Erkenntnisse zur Interpretation, dem Vergleich und der Abhängigkeit sowie Modulation des Transports von Ionen entlang einer Potentialdifferenz in Multikanalmembranen:

- Die elektrische Stromdichte als normierte Größe ist nicht wie erwartet unabhängig vom Kanaldurchmesser.
- Es besteht eine erhebliche Abhängigkeit zwischen den Polymerisationsbedingungen und der Molmassenabhängigkeit der elektrischen Stromdichte.
- Abnehmende elektrische Stromdichten sind mit der Molmasse sowohl für neutrale als auch negativ geladene Polymere zu beobachten.
- Die pH-abhängige Differenz der elektrischen Stromdichten zwischen dem ungeladenen und geladenen Zustand steigt signifikant mit der Molmasse.

Bereits aus Kapitel 5.1 wird deutlich, dass sich die Normierung, der mittels IV-Kurven gemessenen, maximalen Ströme in Form der elektrischen Stromdichte nutzen lassen, um Membranen unterschiedlicher Kanalgrößen zu vergleichen. Dies gilt ohne Einschränkung für Kanaldurchmesser >50 nm, für welche die Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte vom Kanaldurchmesser keine signifikante Abweichung bedeuten. Bei kleineren Durchmessern ist die Abhängigkeit nicht mehr vernachlässigbar und muss, wie in den hier durchgeführten Experimenten, stets berücksichtigt werden.

Aus den hier vorliegenden Messungen kann nur vermutet werden, dass die Ladung, beziehungsweise die Dipole an der Kanalwand durch Wechselwirkung diese Abhängigkeit beeinflussen. Beobachtungen in der Literatur stützen diese Vermutung. Es konnte gezeigt werden, dass der Strom durch Membranen dramatisch reduziert werden kann, wenn eine unpolare Alkylgruppe^[122], ein unpolares Alkin^[137] an die Oberfläche gekoppelt wird. Bei Modifizierung der Oberflächen durch hydrophobe C₁₆-Ketten^[138], wurde sogar eine vollständige Blockade für Ionen beschrieben. Die Untersuchung und Quantifizierung stellt einen guten Ansatzpunkt für weitere Arbeiten zur völligen Entkopplung der elektrischen Stromdichte dar und ermöglicht somit eine Vergleichbarkeit aller Kanalgrößen. Ausgangspunkte für diese Arbeiten wären vornehmlich die idealisierten Annahmen, die während dieser Arbeit getroffen wurden: Alle Kanäle sind offen. Die Kanäle sind ideale Zylinder. Es herrschen keine Wechselwirkungen zwischen der Kanalwand und dem Fluid, beziehungsweise den Ionen. Durchgeführt wurden die Messungen der IV-Kurven in dieser Arbeit ausschließlich an Membranen einer Stärke von 36 µm. Dünnere Membranen müssten die gleiche Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser zeigen, wenn einzig die Wechselwirkungen zwischen der Kanaloberfläche und den Ionen der Lösung für diesen Effekt verantwortlich sind. Zeigt sich eine Verschiebung hin zu kleineren Kanaldurchmessern, folgt daraus, dass nicht alle Kanäle durchgeätzt wurden, sodass die Kanaldichte zu hoch und die Kanaldurchmesser zu gering bestimmt wurden. Beide Faktoren stehen bei der Normierung im Nenner, sodass der Einfluss des Durchmessers größer als der der Kanaldichte ist. Auch keine Änderung wäre in diesem Fall denkbar, dies wäre abhängig vom Anteil der nicht offenen Kanäle. Die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Daten legen jedoch eine weitgehende Unabhängigkeit bezüglich der Kanaldichte nahe. Die dort gefundene starke Streuung zieht sich quer durch alle Kanaldurchmesser, sodass hier kein eindeutiger Bezug zugeordnet werden kann. Dies wäre der nächste Optimierungsschritt der Normierung. Je höher die Genauigkeit der Bestimmung von Kanaldichte und Kanaldurchmesser möglich ist, desto weiter reduzieren sich die Einflüsse deren Fehler auf die elektrische Stromdichte.

Die Abhängigkeit der Transporteigenschaften von den Polymerisationsbedingungen ist eine logische Konsequenz. Kapitel 4.2.2 zeigt für die beiden Fälle der PMAA Synthese Unterschiede zwischen den umsatzabhängig erreichten mittleren Molmassen der beiden Monomer-CTA-Verhältnisse (Systeme). Steigende Initiator und CTA-Konzentrationen bei gleichbleibender Monomerkonzentration führen zu einer ansteigenden Umsatzrate des Monomers, in deren Folge der Umsatz zeitlich schneller voranschreitet. Im Umkehrschluss steigt die Differenz der Molmassen des frei in Lösung erzeugten Polymers und der des Pfropfpolymers. Bei gleichbleibender Monomerkonzentration ändert sich die Diffusionsgeschwindigkeit in die Kanäle nicht. Es resultiert ein geringerer Funktionalisierungsgrad bei gleichbleibender Vergleichsmolmasse.

Trotz größerer Ungenauigkeit für kleine Kanaldurchmesser konnte gezeigt werden, dass sich die elektrische Stromdichte durch Polymerfunktionalisierung der Kanäle im Bereich von circa 100 % – 20 % des Ausgangswertes sowohl für PDMAA als auch PMAA einstellen lässt. Parallel ändert sich das Verhältnis der elektrischen Stromdichte zwischen pH 3 und pH 10 um den Faktor 1 - 4. Daraus ergibt sich für mögliche Anwendungen in Sensorapplikationen die Möglichkeit, sowohl das Ausgangssignal wie das Endsignal anzupassen. Bereits Yameen *et al.*^[43] konnten diese Veränderung der IV-Kurven für zylindrische Einzelkanalmembranen nach Funktionalisierung durch Poly-4-vinylpyridin beobachten. Auch Pérez-Mitta *et al.*^[105] berichten von einer Änderung der Steigung durch Variation der Ladungsdichte innerhalb der Nanokanäle. Diefenbach und Duznovic *et al.* fanden bei der Funktionalisierung von Nanokanälen mittels Polyallylamin-Polyacrylsäure-Netzwerken ebenfalls eine Reduktion des Stroms um 70 %^[34]. Dies entspricht in etwa der Reduktion, die in dieser Arbeit dem Minimum der elektrischen Stromdichte entspricht. In der Literatur wurde weder die direkte Vergleichbarkeit von Multikanalmembranen gezeigt, noch das Verhalten der Membranen für

verschiedene Polymermolmassen. Beides wurde in dieser Arbeit erstmals gezeigt, wobei die bekannten Zusammenhänge und Einflüsse bestätigt wurden.

7. Transportmessungen mittels UV/Vis-Spektroskopie

Für den Transport durch eine Membran können zwei theoretische Zeitabschnitte definiert werden, wenn eine Diffusion betrachtet wird, die ausschließlich vom Konzentrationsgradienten abhängt. Der erste Zeitabschnitt wird dabei durch einen quasi-stationären Zustand bezüglich der Konzentrationen auf den beiden Seiten der Membran beschrieben (Abbildung 57 dunkelgrauer Bereich), wohingegen der zweite eine Änderung der Konzentration zeigt (Abbildung 57 hellgrauer Bereich).

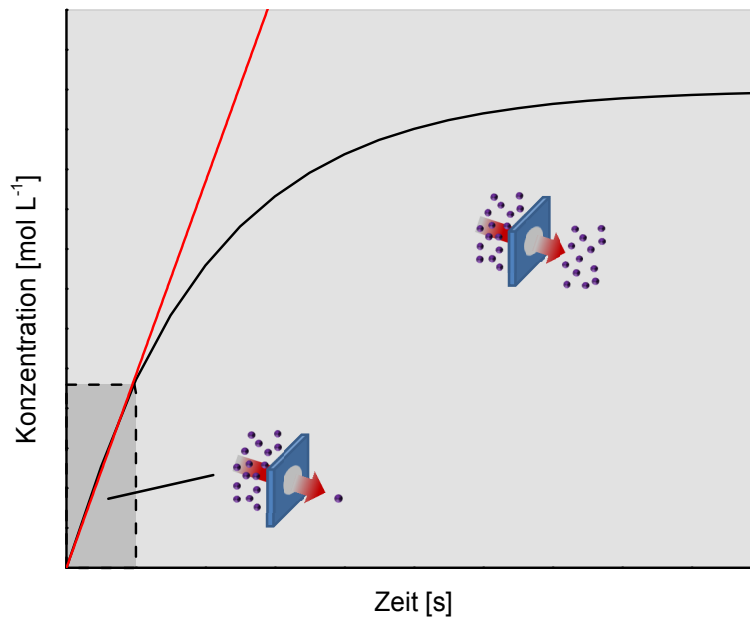


Abbildung 57: Schematischer Verlauf der Diffusion, durch eine Membran. Der Bereich der linearen Konzentrationszunahme ist in dunkelgrau dargestellt, in hellgrau der Bereich der nichtlinearen Diffusion und in Rot die Tangente des linearen Bereichs. Für beide Bereiche ist zudem der Konzentrationsunterschied schematisch abgebildet.

So lassen sich die beiden Fickschen Gesetze den beiden Zeitabschnitten zuordnen. Für die weitere Betrachtung ist nur das 1. Ficksche Gesetz (Gleichung 22) relevant, da alle folgenden Untersuchungen den quasi-stationären Zustand erfüllen. Resultierend daraus ist das 2. Ficksche Gesetz (Gleichung 23) Null. Auf Grund der geringen Fläche der Kanäle, die der Diffusion der Teilchen zur Verfügung steht und den im Verhältnis großen Reservoirs, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Konzentration auf beiden Seiten nicht signifikant ändert und können somit als konstant angesehen werden. Wohingegen bei sehr großen Kanälen dies nicht mehr angenommen werden kann, beziehungsweise nur für einen deutlich kürzeren Zeitraum.

$$J_n = -D_i \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 22}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 23}$$

Da die Diffusion nach dem Fickschen Gesetz linear von der Zeit abhängt, ändert sich diese auf der Messeite einer Diffusionszelle ebenfalls linear. Dennoch kann sie näherungsweise als Null angesehen werden, da das Volumen aller Kanäle, gegenüber dem der Halbzelle, verschwindend gering ist. Da Wechselwirkungen zwischen der Wand und diffundierenden Teilchen vorkommen, resultiert daraus zu Beginn der Messungen ein nichtlinearer Starteffekt, welcher ebenfalls diskutiert werden wird. Sobald sich die Membran jedoch im Gleichgewicht befindet, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Ein Gedankenexperiment soll zeigen, weshalb die in der Literatur^[41,75,107,108] etablierte Methode Schwächen besitzt. Der Ausgangspunkt ist der in Abbildung 11 (Kapitel 3.1) gezeigte Aufbau, der typischerweise mit Halbzellvolumina von 3,4 mL beschrieben wird. Gestartet wird zum Zeitpunkt $t=0$, wenn sich der Farbstoff nur auf der linken Seite der Membran befindet. Bei einem Probenvolumen von $340\ \mu\text{L}$, was für eine UV/Vis Messung bereits eine geringe Menge darstellt, entspricht dies einem relativen Anteil von 10 %. Da dieses nach der Entnahme durch reines Lösungsmittel ersetzt wird, ergibt sich daraus ein signifikanter Verdünnungsfehler, der nicht zu vernachlässigen ist. Resultierend aus diesem Fehler ergeben sich eine zu gering gemessene Transportrate und ein scheinbar früheres Ende des linearen Transports. In Abbildung 58 ist dieser Zusammenhang grafisch für die Entnahme von 5 %, 10 % und 15 % mit einem konstanten (linearen) Anstieg verglichen.

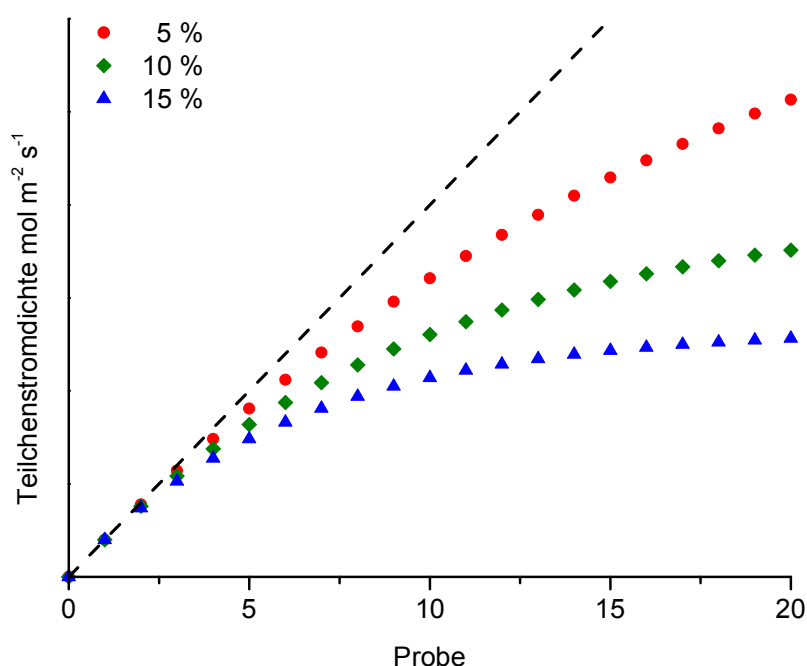


Abbildung 58: Vergleich des linearen Verlaufs (gestrichelte Linie) einer fiktiven Diffusion mit dem Verlauf der Messungen bei Entnahme von 5 (rot), 10 (grün) und 15 (blau) Volumen der Messseite gegen die Probennummer.

Aus der Auftragung lässt sich gut erkennen, dass sich die ersten fünf Probenentnahmen (Datenpunkten) noch näherungsweise linearer verhalten. Wohingegen weitere Proben sehr schnell eine signifikante Abweichung zeigen. Welcher zeitliche Abstand zwischen den Proben liegt, ist unerheblich, da dieser keinen Einfluss auf das Verhalten der Proben zeigt, sondern einzig das darstellbare Zeitintervall variiert. Es können jedoch nicht mehr oder weniger Proben gezogen werden. Geringe Schwankungen in den Messungen oder Fehler bei der Probennahme fallen durch die geringe Menge verwertbarer Proben natürlich noch erheblich stärker ins Gewicht, zwei ausreisende Datenpunkte können so schnell zu nicht verwertbaren Daten führen. Auch ein, wie bereits beschriebenes, abweichendes Verhalten zu Beginn der Messung darf trivialerweise nicht ignoriert werden, da sich ein großer Fehler für den ersten Datenpunkt ergibt. Für die Teilchenstromdichte wurden bewusst keine Werte angegeben, da diese unerheblich für die Betrachtung sind. Sie hängen einzig von der Diffusionsgeschwindigkeit und Zeit ab, was wiederum nur die Steigung der Geraden und Kurven beeinflusst. Auf das Kurvenverhalten haben sie keinen Einfluss.

In Kapitel 3.3 wurde bereits begründet, weshalb eine Korrektur der Messdaten nötig ist, in Kapitel 5 wurde dies ebenfalls behandelt und die Korrektur der IV-Kurven entsprechend gezeigt. Vergleichbar zur elektrischen Stromdichte ist für den Stofftransport die Teilchenstromdichte, aus deren Einheit ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) sich auch die Notwendigkeit der Korrektur der Messwerte ergibt. In einem ersten Schritt wurden die UV/Vis-Spektren im Messbereich dreidimensional gegen die Zeit aufgetragen um eventuelle Fehler während der Messung ausschließen zu können. Dies können beispielsweise Luftblasen sein, die vereinzelt kurze, hohe Ausschläge zeigen oder Verunreinigungen, die sich in der Küvette sammeln und ein starkes Rauschen im gesamten Spektrum zeigen (Abbildung 59b). An diese Prüfung anschließend, wurde das Absorptionsmaximum gegen die Zeit aufgetragen und die Steigung des linearen Abschnitts, inklusive ihres Standardfehlers mittels *Origin* bestimmt (Abbildung 59c). Beispielhaft sind diese Schritte für eine gute, ohne Störungen verlaufene (a, c) und eine schlechte, mit verunreinigter Küvette durchgeführte Messung (b, d) in Abbildung 59 gezeigt.

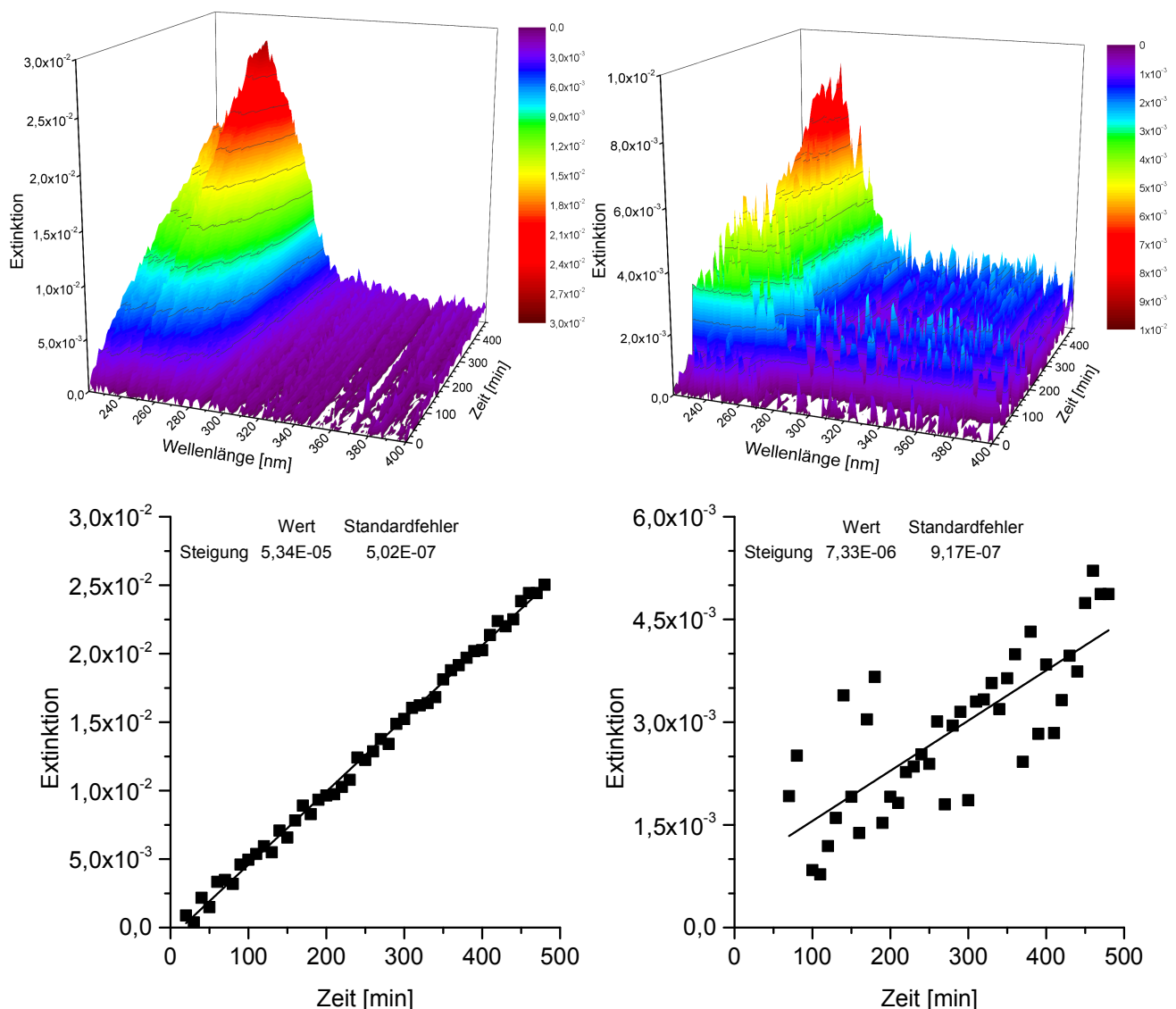


Abbildung 59: Vergleich der Extinktion einer a) guten und b) schlechten Messung, gegen die Wellenlänge und Zeit. Die daraus resultierenden Extinktionsmaxima in Abhängigkeit von der Zeit für die c) gute und d) schlechte Messung, inklusive der bestimmten Steigungen und Fehler.

Aus der Steigung der Kalibriergerade ($\varepsilon \cdot d_K$, Extinktionskoeffizient und Schichtdicke der Küvette), der Farbstoffkonzentrationen gegen die Extinktion, lässt sich, in den Grenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 24) für verdünnte Lösungen, die Extinktion E (wie in Gleichung 25 gezeigt) direkt in eine Konzentration umrechnen. Analog ergibt sich aus der Steigung der Extinktion mit der Zeit $\frac{dE}{dt}$ die Änderung der Konzentration mit der Zeit $\frac{dc}{dt}$ (Gleichung 25).

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d_K \quad \text{Gl. 24}$$

$$\frac{E}{\varepsilon \cdot d_K} = c \Rightarrow \frac{1}{\varepsilon \cdot d_K} \cdot \frac{dE}{dt} = \frac{dc}{dt} \quad \text{Gl. 25}$$

Durch Ergänzung aller weitere Faktoren zur Berechnung der Teilchenstromdichte J_n ergibt sich Gleichung 26 mit dem Volumen auf der Messseite V , der Kanaldichte ρ , der Membranfläche A und dem Durchmesser d .

$$J_n = \frac{V \cdot \frac{dE}{dt}}{\varepsilon \cdot d_K \cdot A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 26}$$

Der Fehler der Teilchenstromdichte ΔJ_n berechnet sich nach der Fehlerfortpflanzung aus der Wurzel der Summenquadrate der Produkte, der partiellen Ableitungen nach einer fehlerbehafteten Größe und ihren Fehlern. Gleichung 27 gibt die Formel zur Fehlerberechnung an.

$$\Delta J_n = \sqrt{\left(\frac{V \cdot \frac{dE}{dt}}{\varepsilon \cdot d_K \cdot A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}\right)^2 + \left(\frac{-V \cdot \frac{dE}{dt} \cdot \Delta(\varepsilon \cdot d_K)^2}{(\varepsilon \cdot d_K)^2 \cdot A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}\right)^2 + \left(\frac{-V \cdot \frac{dE}{dt} \cdot \Delta \rho}{\varepsilon \cdot d_K \cdot A \cdot \rho^2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}\right)^2 + \left(\frac{-2V \cdot \frac{dE}{dt} \cdot \Delta d}{\varepsilon \cdot d_K \cdot A \cdot \rho \cdot \pi \cdot \frac{d^3}{4}}\right)^2} \quad \text{Gl. 27}$$

7.1. Aufbau und Validierung der *inline*-Messung

Der genaue Aufbau sowie das Messprinzip der neuen Messmethode ist bereits detailliert in Kapitel 3.4.2 beschrieben. Dalvie *et al.*^[111], die diese Methode erstmals beschrieben, konnten zeigen, dass sich Membranen auf diese Weise charakterisieren lassen. Doch wurden die Grenzen der Methode nicht beschrieben. Es bleiben somit die Fragen nach der minimalen Kanaldichte und -durchmesser, sowie dem Einfluss der Membranstärke. Diefenbach und Duznovic *et al.* zeigten, dass sich die Methode eignet, um den linearen Diffusionsprozess in Echtzeit sowohl für schnelle als auch langsame Transportraten zu beobachten (Abbildung 60a, 61a und 62a).^[34] Änderungen im Aufbau des Experiments zur Beobachtung von Transportraten, die unter gegebenen Bedingungen zu schnell oder langsam ablaufen, wurden ebenfalls theoretisch besprochen. Bis jetzt wurde jedoch nicht gezeigt, wie sich eine Änderung des Systems praktisch auswirkt.

Die Vorteile dieser Methode sind eindeutig. Einerseits werden auf diesem Weg der Verdünnungsfehler aber auch Fehler bei der Probenahme ausgeschlossen, andererseits wird der Zeitaufwand deutlich reduziert und die Anzahl möglicher Datenpunkte massiv gesteigert. Der Aufbau der Transportkammer kann, muss jedoch nicht, verändert werden. Dies ist maßgeblich von der Leistung der Pumpe (Fördermenge) und den Schläuchen (Durchmesser) abhängig. Wie in Abbildung 20 (Kapitel 3.4.2) gezeigt, wird die Messseite der Transportzelle mit zwei Schläuchen (Vor- und Rücklauf) mit einer Flussküvette über eine Peristaltikpumpe verbunden. Ein Vorteil des geschlossenen Systems aus Schläuchen und Flusszelle ist, dass nur ein Schlauch mit der Pumpe verbunden werden muss, um die Lösung in die Küvette und auch wieder zurück zu fördern. Ein besonderes Augenmerk muss darauf gelegt

werden, dass der von der Pumpe erbrachte Volumenstrom ausreichend groß ist, um eine Durchmischung zwischen den Messungen zu erlauben. Andernfalls würde erneut ein Verdünnungsfehler auftreten.

In Abbildung 60b, 61b und 62b) sind die Membranen, die bereits von Diefenbach und Duznovic *et al.*^[34] untersucht wurden, erneut vermessen worden, jedoch wurde hier das Volumen der Messseite von 1,2 mL auf 5,1 mL vergrößert. Jede der gezeigten Validierungsmessungen wurde aus zwei separaten Messungen gemittelt.

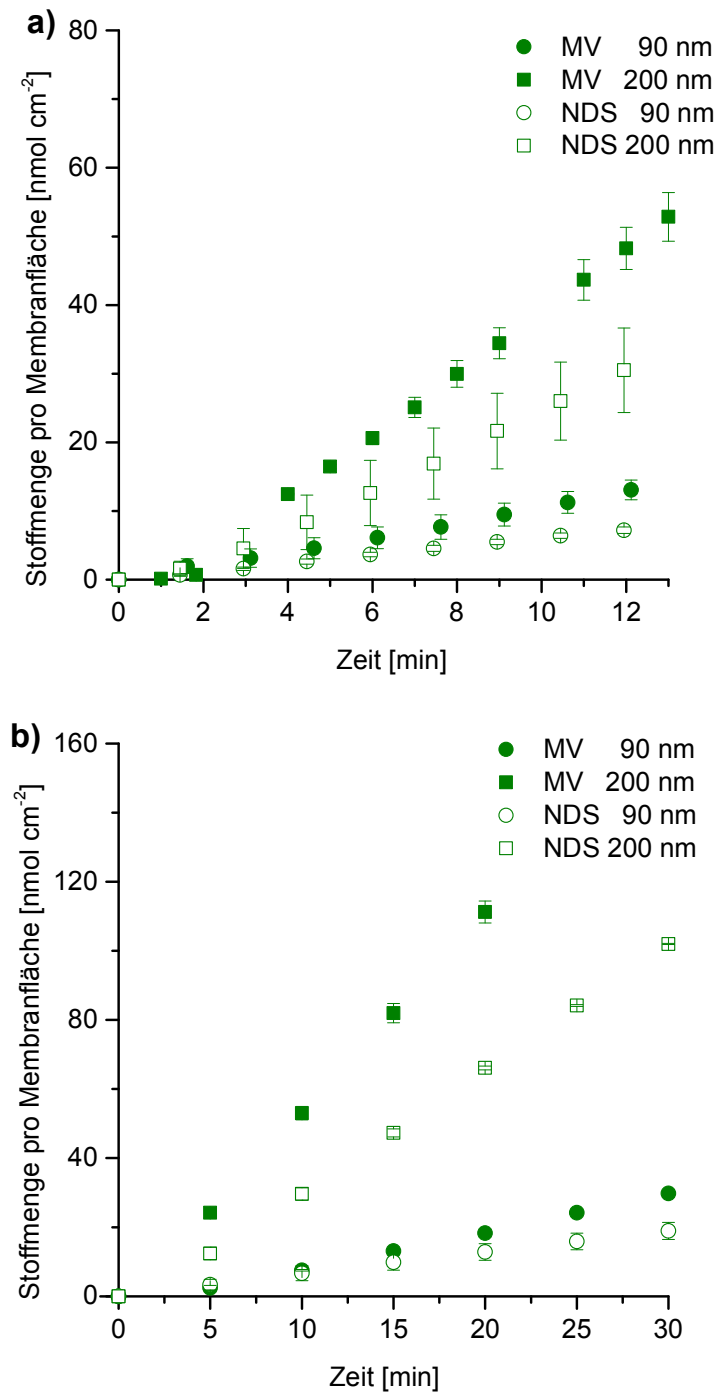


Abbildung 60: Vergleich des unkorrigierten zeitlichen Analyttransports der Farbstoffe MV (gefüllte Symbole) und NDS (offene Symbole), bei verschiedenen Durchmessern (90 nm Kreis, 200 nm Quadrat) mit 10^6 Kanälen pro cm² bei Verwendung einer kleiner (a) und großer Messzelle (b).

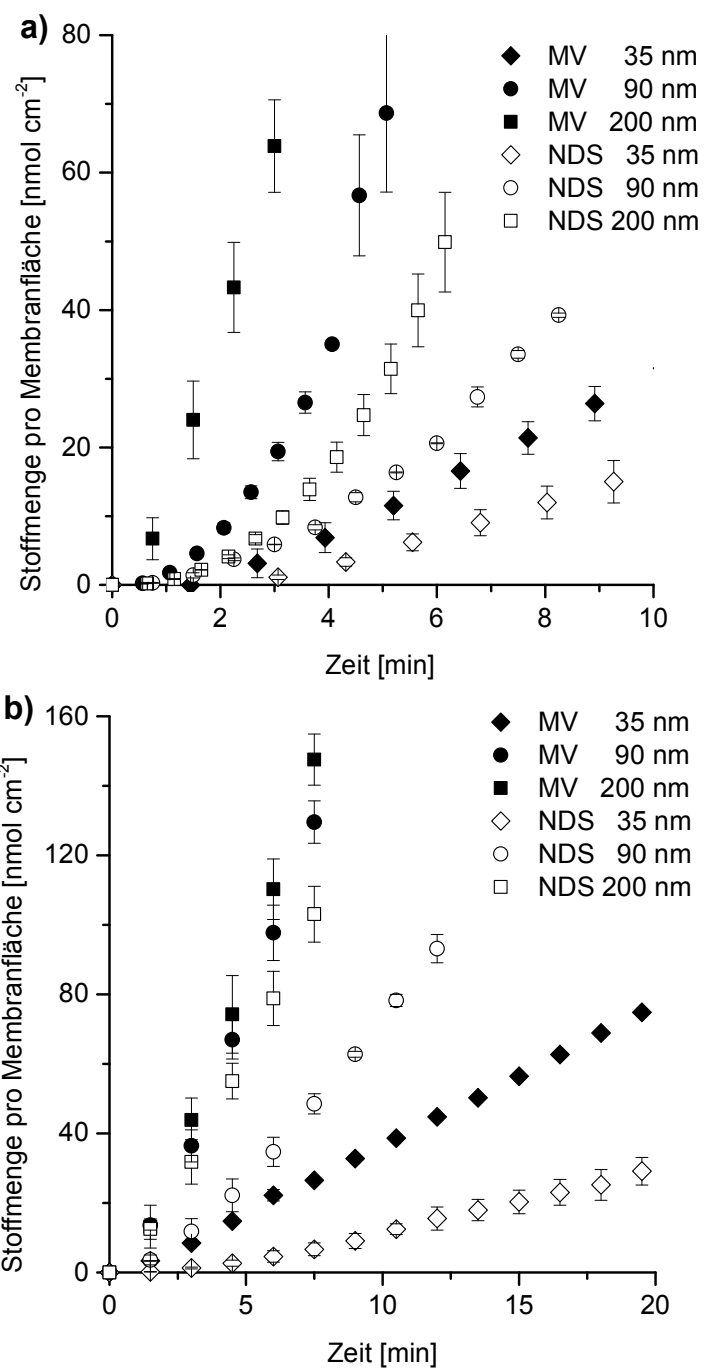


Abbildung 61: Vergleich des unkorrigierten zeitlichen Analyttransports der Farbstoffe MV (gefüllte Symbole) und NDS (offene Symbole), bei verschiedenen Durchmessern (35 nm Raute, 90 nm Kreis, 200 nm Quadrat) mit 10^7 Kanälen pro cm^2 bei Verwendung einer kleiner (a) und großer Messzelle (b).

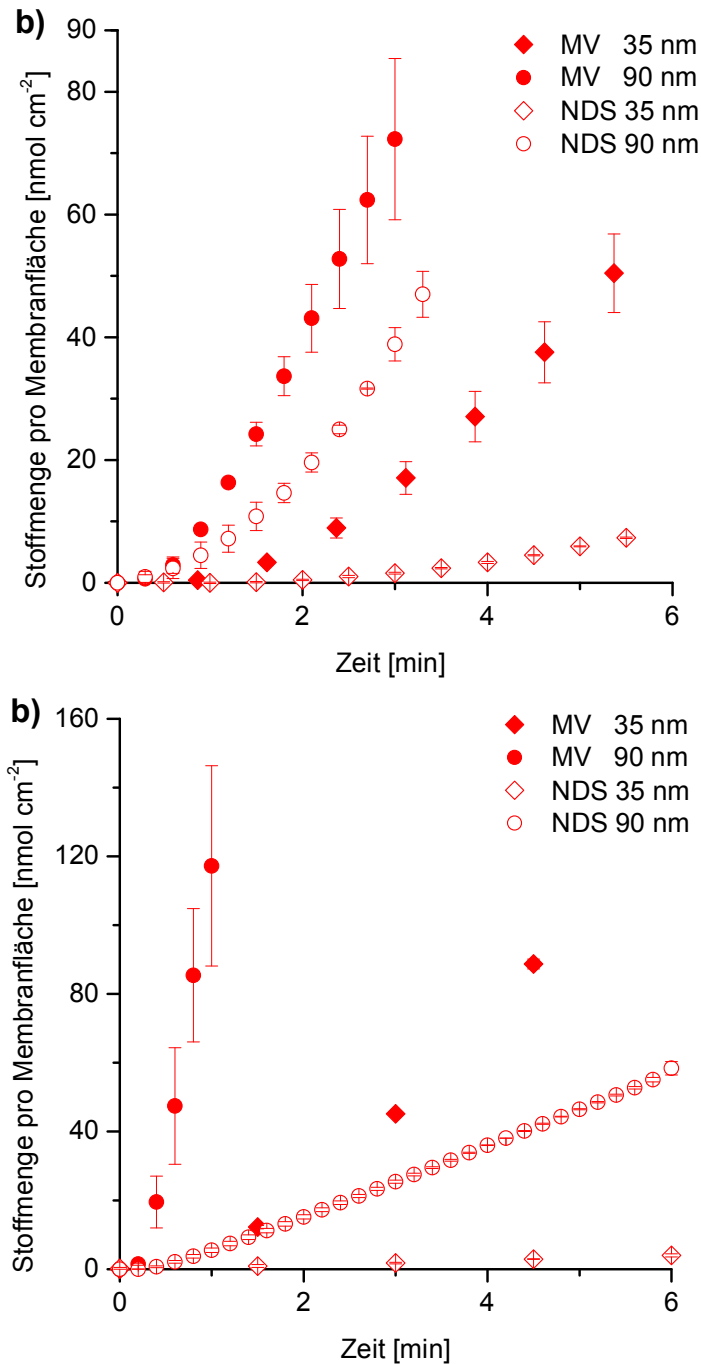


Abbildung 62: Vergleich des unkorrigierten zeitlichen Analyttransports der Farbstoffe MV (gefüllte Symbole) und NDS (offene Symbole), bei verschiedenen Durchmessern (35 nm Raute, 90 nm Kreis) mit 10^8 Kanälen pro cm² bei Verwendung einer kleiner (a) und großer Messzelle (b).

Aus den Ergebnissen der Validierungsmessungen lassen sich bereits einige Schlüsse ziehen: MV wird bei jeder Membran schneller transportiert als NDS. Dies lässt sich durch die Oberflächenladung der Membran erklären. Negativ geladene Ionen wie NDS werden von der Kanaloberfläche abgestoßen und ihnen steht daher ein geringeres Volumen innerhalb der Kanäle zur Verfügung, durch welches sie diffundieren können. Weiter wird ersichtlich, dass es einschränkende Parameter für die Methode gibt. Wachsen die Kanaldurchmesser oder die Kanaldichte zu stark an, so wird es schwer den linearen Bereich ausreichend gut abzubilden, bevor der Lambert-Beersche Bereich verlassen wird. Für die Messung von MV ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz der obere Grenzwert als 80 nmol cm⁻² in den kleinen Zellen. Aus dem höheren Volumen der großen Zellen resultiert für diese ein etwa 7-facher Grenzwert.

Bei NDS ergibt sich für beiden Fälle ein Wert von 135 nmol cm^{-2} . Dies liegt daran, dass NDS zwei Absorptionsmaxima besitzt, die unterschiedlich stark ausgeprägt sind, jedoch gleich ansteigen (siehe Abbildung 98). Einfluss auf die Ergebnisse ergeben sich daraus allerdings nicht. Anhand des Vergleichs des Analyttransports gegen die Zeit der einzelnen Membranen wird klar, dass sich diese für Kanaldichten von 10^6 und 10^7 Kanäle pro cm^2 nur marginal im Bereich ihrer Fehler unterscheiden. Beispielsweise liegt der Analyttransport bei 10^6 Kanälen pro cm^2 und 90 nm Kanaldurchmesser bei rund 50 nmol cm^{-2} beziehungsweise 60 nmol cm^{-2} für MV und circa 30 nmol cm^{-2} , respektive 35 nmol cm^{-2} für NDS. Bei einer Größenordnung höher ergeben sich 65 nmol cm^{-2} und 70 nmol cm^{-2} sowie 15 nmol cm^{-2} und 25 nmol cm^{-2} . Den scheinbaren Unterschieden können, neben dem Messfehler, auch andere Zusammenhänge zu Grunde liegen. Aus den Auftragungen der kleinen Messzellen wird deutlich, dass mit steigenden Kanaldichten und Kanaldurchmessern auch die Einstellung des Gleichgewichts und somit das Erreichen des linearen Bereichs deutlich zunimmt. Die Transportraten sind demnach zu Beginn der Messung noch kleiner als im Gleichgewicht. Gleichzeitig wird der Lambert-Beersche Bereich jedoch bereits fast verlassen. Dieser Zusammenhang war ausschlaggebend, das Volumen der Messkammer zu erhöhen. Eine Absenkung der Konzentration des Farbstoffs auf der Vorlageseite hätte zwar ebenfalls einen langsameren Anstieg der Konzentration auf der Messseite zur Folge, wäre jedoch mit einer Verschiebung des Konzentrationsgradienten und somit mit einer Änderung der Triebkraft des Transports einhergegangen. Durch die Volumenänderung der Messseite steigt die Konzentration auf derselben nicht so rasant an, im gleichen Zug bleibt die Triebkraft des Systems dennoch unverändert.^[34] Die Änderung des Volumens, um den Faktor 4,1, führt zu einer um den Faktor 0,24 reduzierten Teilchenstromdichte. Nach der Korrektur lassen sich die Teilchenstromdichten, wie in den Abbildung 63 und 64 gezeigt, auch quantitativ gegenüberstellen. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass sowohl mit steigenden Kanaldurchmessern als auch steigenden Kanaldichten erwartungsgemäß die Transportraten ansteigen.^[34] Nach der Korrektur werden identische Werte für die Teilchenstromdichten erwartet, da alle zwischen den Membranen variierenden Parameter in den Korrekturterm einfließen. Eine wichtige Größe die bis dato noch nicht betrachtet wurde, ist die Wechselwirkung zwischen der Lösung und der Kanalwand. Einerseits kann sich die Benetzung der Kanalwand auf den Transport auswirken, andererseits können attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen Ionen und der Kanalwand auftreten, prominentestes Beispiel die Ladung, wie bereits in Kapitel 5.1 diskutiert. Daraus resultiert vor allem, dass es bei sehr kleinen Kanaldurchmessern, aber auch zwischen den Farbstoffen, zu Abweichungen kommt. Die Abbildung 63 und 64 zeigen sehr gut, dass nach der Normierung auf die Teilchenstromdichte die Membranen unabhängig vom Durchmesser sehr ähnliche Werte innerhalb der Messungen eines Farbstoffs annehmen. Zwischen den Farbstoffen kommt es zu Differenzen, die auf die Wechselwirkungen mit der Kanalwand zurückzuführen sind.

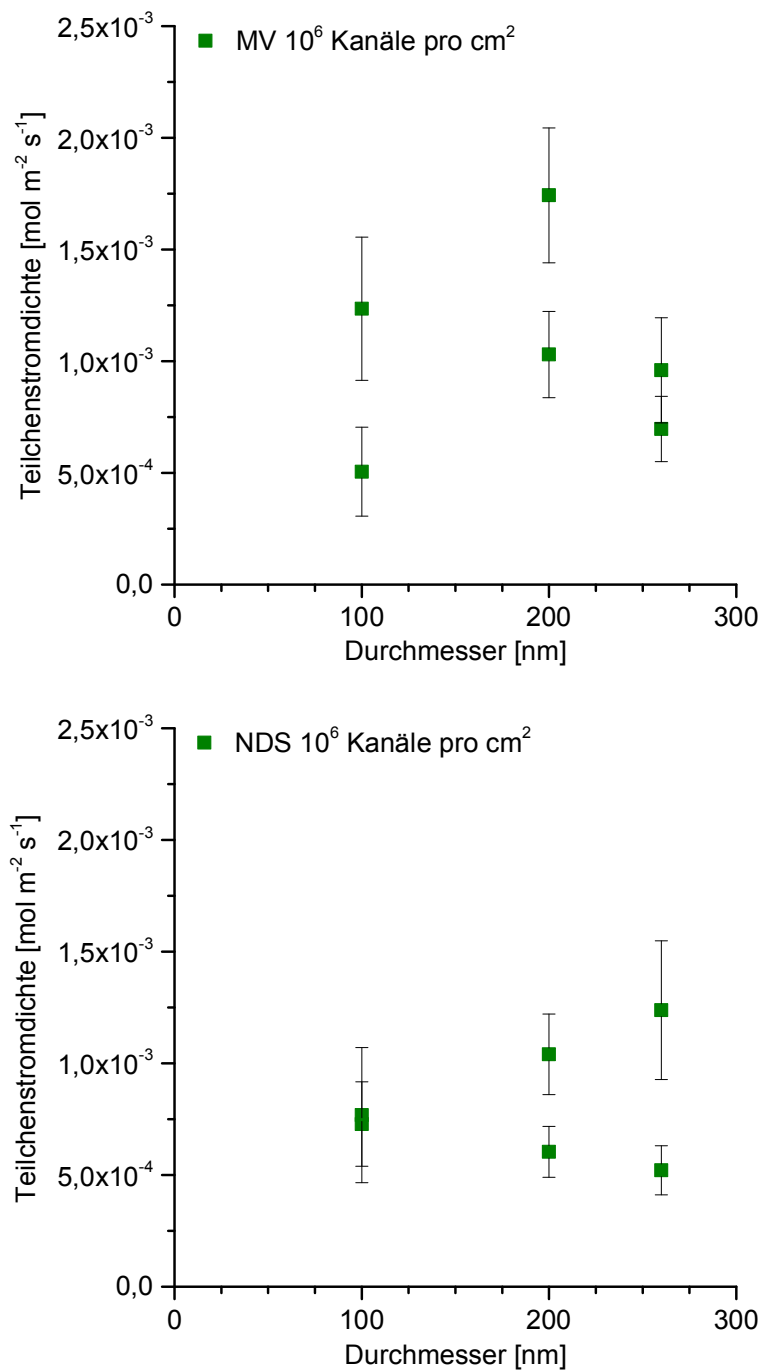


Abbildung 63: Vergleich der Teilchenstromdichten (korrigierter zeitlicher Analyttransport) gegen die Kanaldurchmesser bei 10⁸ Kanäle pro cm² (MV oben, NDS unten).

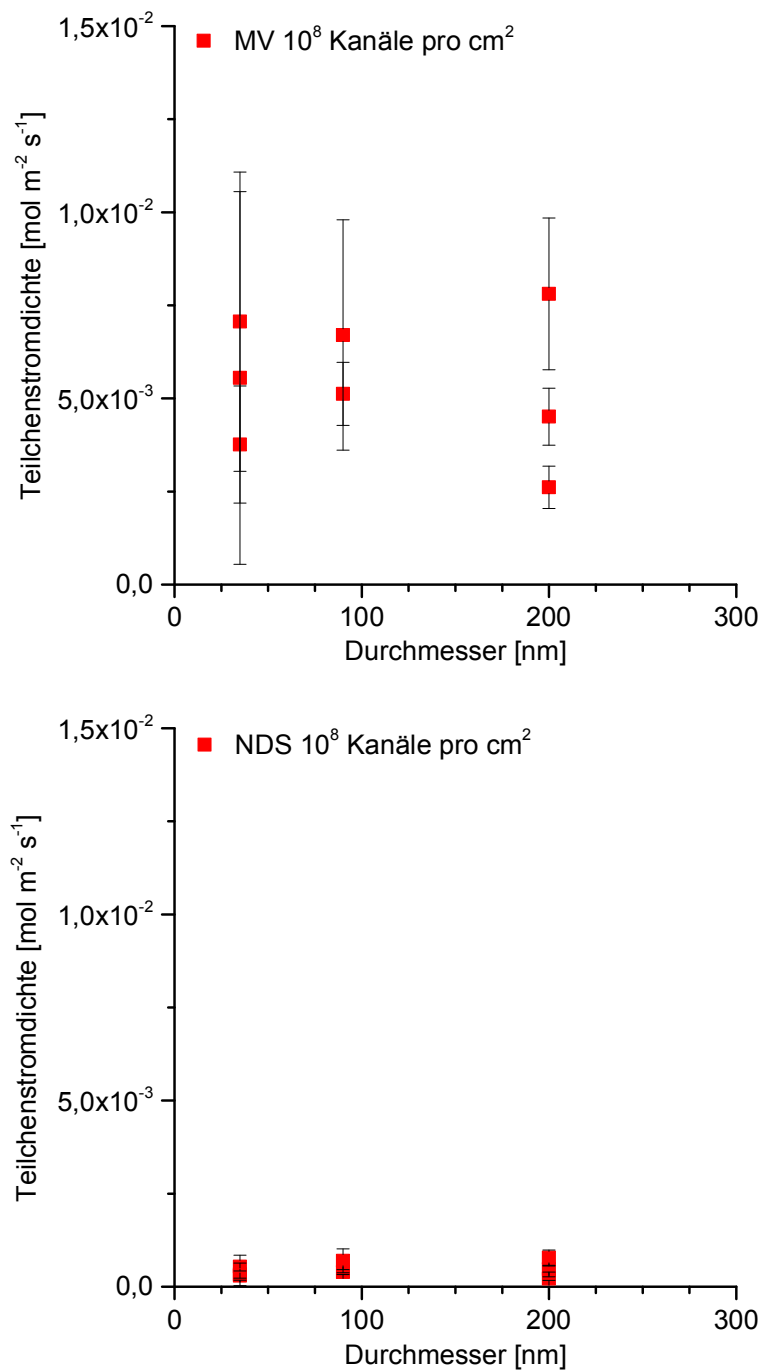


Abbildung 64: Vergleich der Teilchenstromdichten (korrigierter zeitlicher Analyttransport) gegen die Kanaldurchmesser bei 10⁸ Kanäle pro cm² (MV oben, NDS unten).

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich das Setup eignet, um den Transport nicht nur linear abzubilden, sondern diese auch über längere Zeiträume aufzuzeichnen, wurde geprüft, ob und wie stark die Teilchenstromdichte bei manueller und *inline*-Messung abweicht. Nichtmodifizierte Ionenspurmembranen wurden, in Kooperation mit Frau Dipl.-Chem. Duznovic aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Ensinger, bezüglich ihres Transportverhaltens von MV und NDS, zunächst manuell und im Anschluss *inline*, vermessen. Sowohl Membranen einer Stärke von 12 μm , wie auch 36 μm wurden bei pH 7,5 untersucht und die Ergebnisse in Abbildung 65 verglichen.

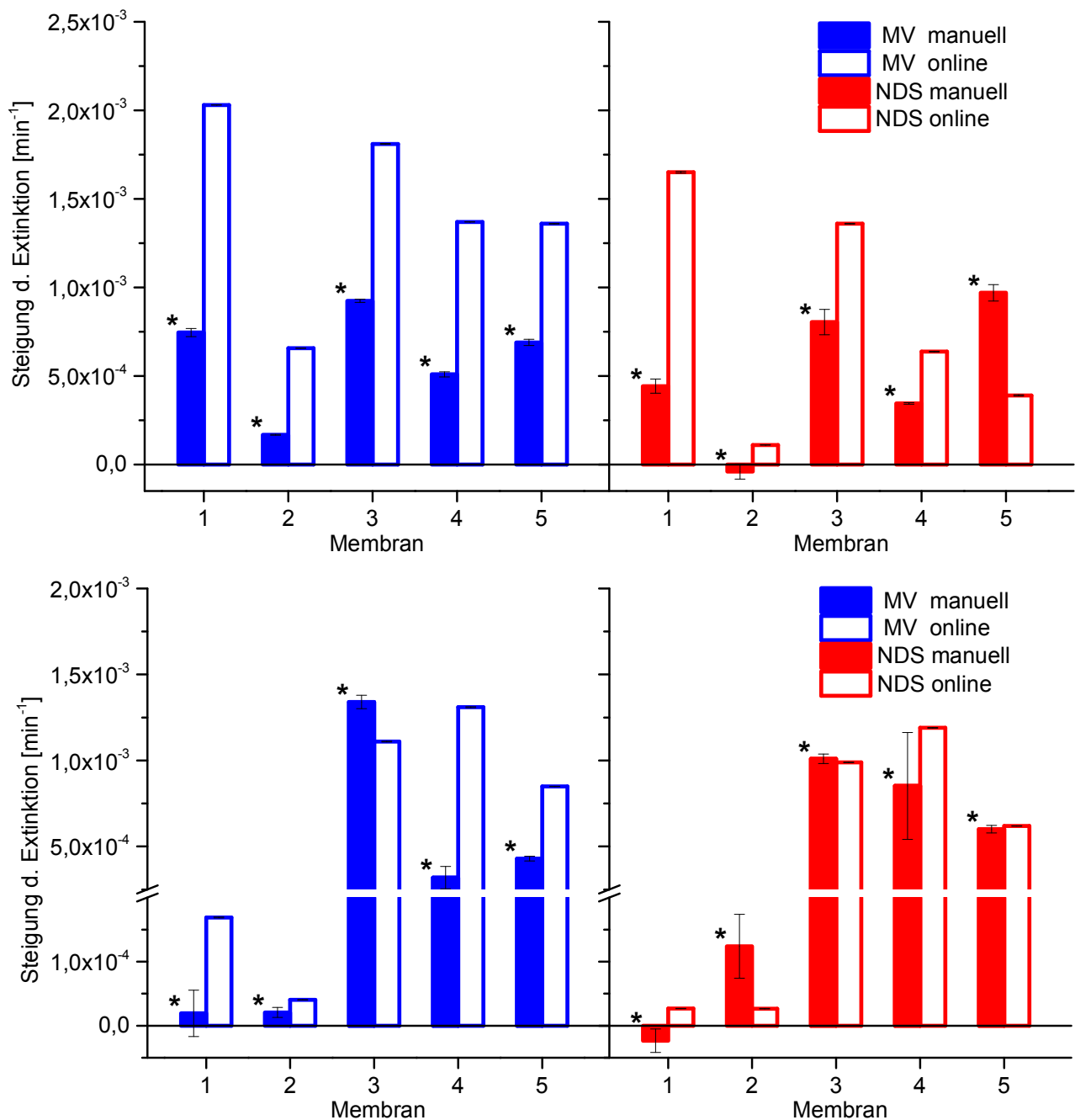


Abbildung 65: Qualitativer Vergleich des zeitabhängigen Extinktionsanstiegs, bei pH 7,5 durch jeweils 5 Membranen einer Stärke von 12 µm (oben) sowie 36 µm (unten), für MV (links) und NDS (rechts), bei manueller Probenentnahme (ausgefüllt) und *inline*-Messung (offene Markierung). * Von Frau Dipl.-Chem. Duznovic durchgeführte Messungen.

An dieser Stelle wurde auf eine Korrektur für diese Werte verzichtet, da die Membranen nicht absolut gegeneinander verglichen, sondern nur ihre qualitativen Gemeinsamkeiten und Unterschiede gegenübergestellt, werden sollen. Daraus resultiert ein geringfügig verzerrter Eindruck des Verhältnisses der Transportraten der beiden Farbstoffe. Wie aus den Kalibriergeraden in Abbildung 97 (Anhang) hervorgeht, nimmt die Extinktion des Maximums von NDS bei 225 nm deutlich stärker mit der Konzentration zu als jenes von MV. Für die gezeigten Messwerte bedeutet dieser zeitliche Zusammenhang, dass die Konzentration für NDS mit der Zeit langsamer ansteigt als die von MV. Der Unterschied der realen Transportraten ist demnach größer, als es in den Abbildungen zunächst erscheint. Interessanter ist zunächst jedoch die Differenz zwischen den manuell und *inline* gemessenen

Extinktionsänderungen. Mit Ausnahme von Membran 5, einer Stärke von $12\text{ }\mu\text{m}$, sowie den Membranen 2 und 3, einer Stärke von $36\text{ }\mu\text{m}$, zeigen alle Membranen bei *inline*-Messung eine höhere Transportgeschwindigkeit. Bei Membran 3 ist der Unterschied jedoch sehr gering. Insgesamt zeigen auch alle manuellen Messungen einen deutlich größeren Fehler, dies liegt vor allem daran, dass bei den manuellen Messungen nur 5 Datenpunkte zur Berechnung der Extinktionsänderung mit der Zeit zur Verfügung stehen. Bei *inline*-Messungen sind es zwischen 30 und 40 Datenpunkte. Es liegen demnach 6- bis 8-mal so viele Datenpunkte für eine verlässliche Aussage zur Verfügung. Besonders im Fall von „ausreißenden“ Datenpunkten ist dies von besonderem Vorteil, da bei 5 Datenpunkten die Frage nach dem „Ausreißer“ nur schwer beantwortet werden kann. Bedingt durch die geringe Anzahl an Messpunkten lässt sich auch keine verlässliche Aussage treffen, ob eine Membran einen nichtlinearen Anfangseffekt besitzt und somit erst nach längerer Zeit in den linearen Bereich des Transports eintritt. Würden mehr Datenpunkte zur Verfügung stehen, könnte dies zum einen abgeschätzt werden, zum anderen könnte zusätzlich der nichtlineare Bereich ignoriert werden, wie es bei den *inline*-Messungen der Fall ist. Abbildung 66 zeigt die manuell gemessenen Extinktionsmaxima gegen die Zeit für $12\text{ }\mu\text{m}$ Membranen bei pH 7,5. Während sich die Messungen für MV sehr gut linear fitten lassen, sieht es für die Werte von NDS erheblich anders aus. Membran 2 zeigt eine negative Entwicklung der Extinktion, was physikalisch unmöglich ist, da der Farbstoff nach 30 Minuten entgegen des Konzentrationsgradienten diffundieren müsste. Gleiches ist auch bei einer $36\text{ }\mu\text{m}$ starken Membran zu beobachten. Ein scheinbares Abflachen des Anstiegs ist für Membran 3 andeutungsweise zu erkennen. Es kann jedoch nicht abschließend eingeschätzt werden, da auf Grund der geringen Zahl an Messpunkten unklar ist, ob es sich um schwankende Werte oder einen Trend handelt. Genau kann dies nur eingeschätzt werden, wenn entweder für den gemessenen Zeitraum mehr Daten oder mehr Daten für einen längeren Zeitraum gesammelt würden. Im Grunde zeigt diese Kurve jedoch das für manuelle Messungen erwartete Verhalten des Absinkens der Extinktionszunahme mit der Zeit, vergleiche Abbildung 58.

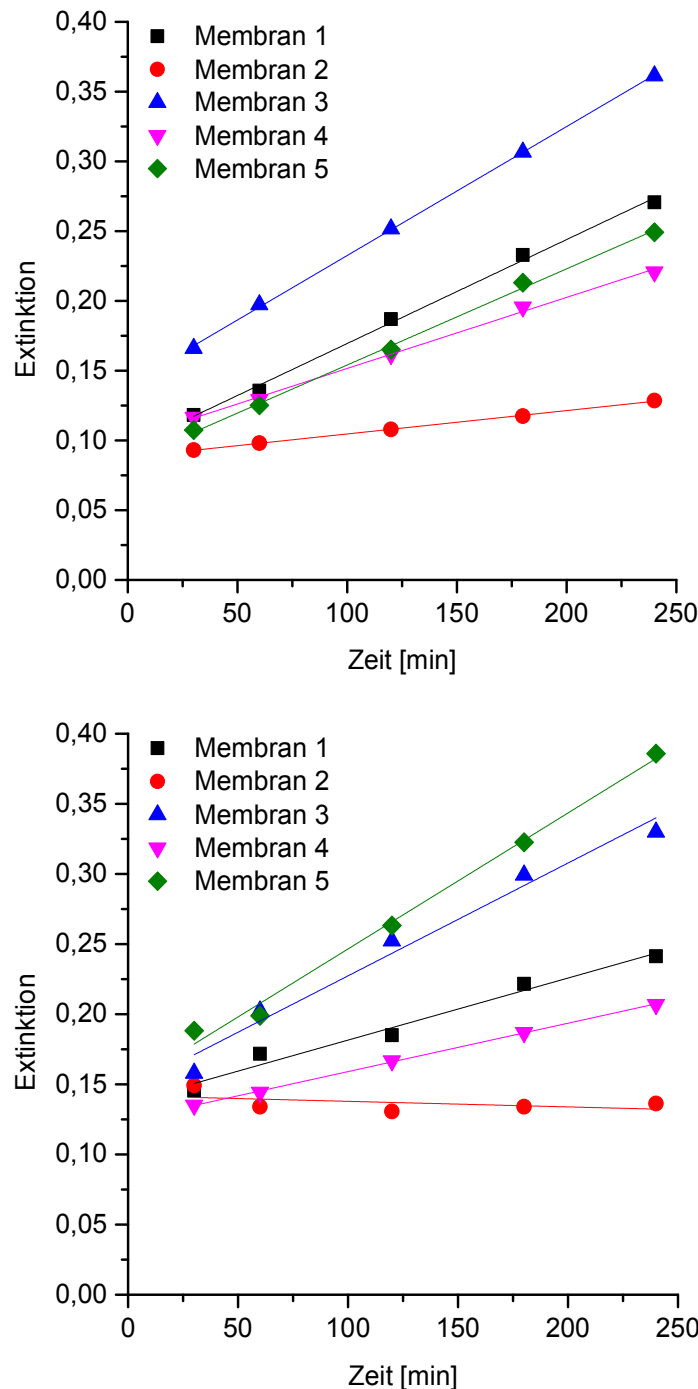


Abbildung 66: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Extinktionsmaxima von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 7,5 durch jeweils 5 Membranen einer Stärke von 12 μm , bei manueller Messung. Alle Messungen wurden von Frau Dipl.-Chem. Duznovic durchgeführt.

Vergleichend mit den manuellen Daten zeigen alle Kurven im *inline*-Aufbau (Abbildung 67) ein eindeutig lineares Verhalten mit der Zeit. Wobei die genaue Betrachtung des MV-Transports zeigt, dass sich das lineare Verhalten bei Membran 5 sehr langsam einstellt und erst ab etwa 100 Minuten ein konstanter Anstieg feststellbar ist. Da sich dieses Phänomen im weiteren Verlauf dieser Arbeit vereinzelt wiederholt, wurde beschlossen, die Auswertung der Steigung des linearen Bereichs bei 100 Minuten zu beginnen. Noch einmal Bezug nehmend auf das manuelle Prozedere würde dies bedeuten 2 von 5 Messwerten zu ignorieren.

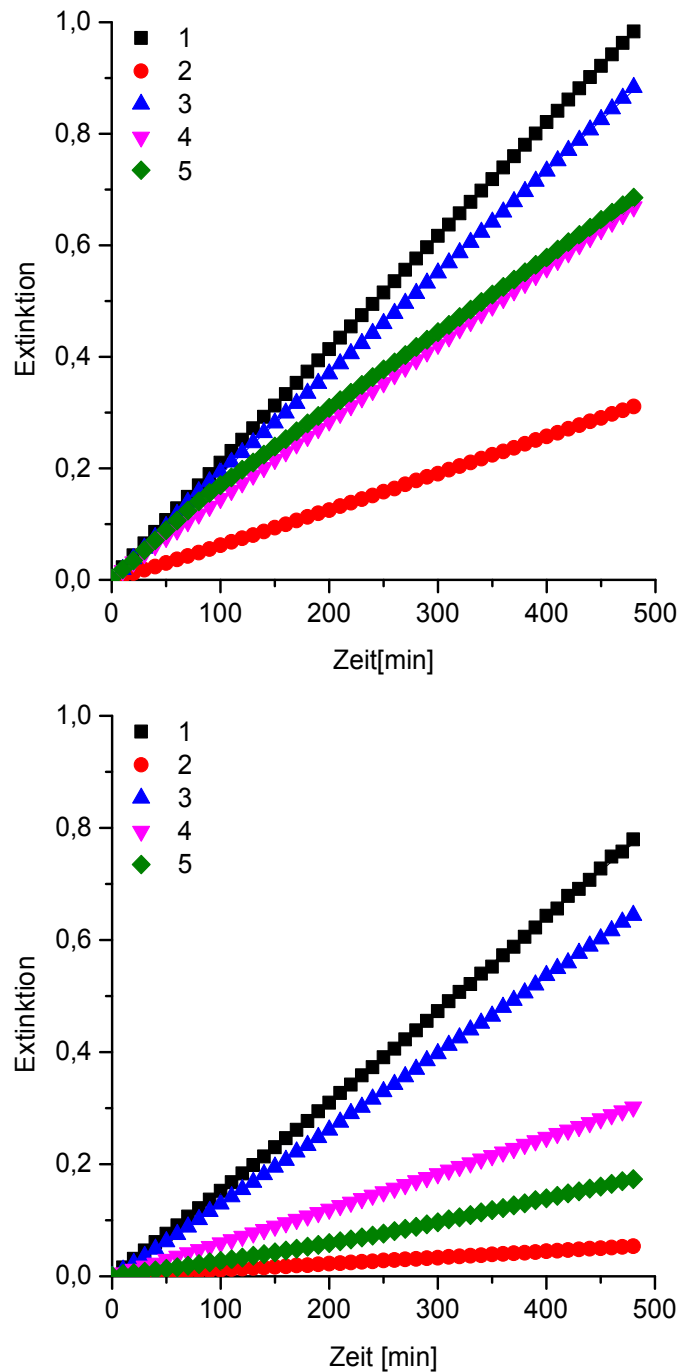


Abbildung 67: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Extinktionsmaxima von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 7,5 durch jeweils 5 Membranen einer Stärke von $12\ \mu\text{m}$, bei *inline*-Messung.

Zusätzlich zur generellen Eignung des *inline*-Aufbaus zur Messung der Diffusion konnte in diesem Experiment auch gezeigt werden, dass es möglich ist neben den $12\ \mu\text{m}$ auch stärkere Membranen zu charakterisieren. Diese Eignung war der Grund für die Wahl der $36\ \mu\text{m}$ starken Membranen für die weiteren Experimente, da sich diese, bedingt durch die geringere Flexibilität, sehr viel leichter handhaben lassen. Beispielsweise neigen sie nicht dazu sich zu falten, dies könnte zu Knicken und somit Fehlstellen führen. Durch die höhere Steifigkeit besitzen sie auch eine deutlich geringere Neigung zum Herausrutschen aus dem Halter während der Polymerisation.

7.2. Nichtmodifizierte Membranen

Theoretisch diskutiert wurde bereits, warum Membranen unterschiedlicher Durchmesser nicht zwingend gleiche Teilchenstromdichten zeigen müssen. Ist dies bei den vorliegenden Membranen der Fall? Und lässt sich gegebenenfalls ein quantifizierbarer Trend erkennen? Um diese Fragen klären zu können und um Vergleichswerte für die später funktionalisierten Membranen zu erhalten, werden Teilchenstromdichten für bezüglich Kanaldurchmesser und Kanaldichten variierende Membranen aus entsprechenden Transportmessungen berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Daten bei pH 3 sind in Abbildung 68 graphisch dargestellt. Sie zeigen, dass unabhängig von Kanaldurchmesser und Kanaldichte Teilchenstromdichten innerhalb etwa einer Größenordnung mit sehr ähnlichen Werten im Bereich von rund $0,1 - 1,5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ erhalten werden.

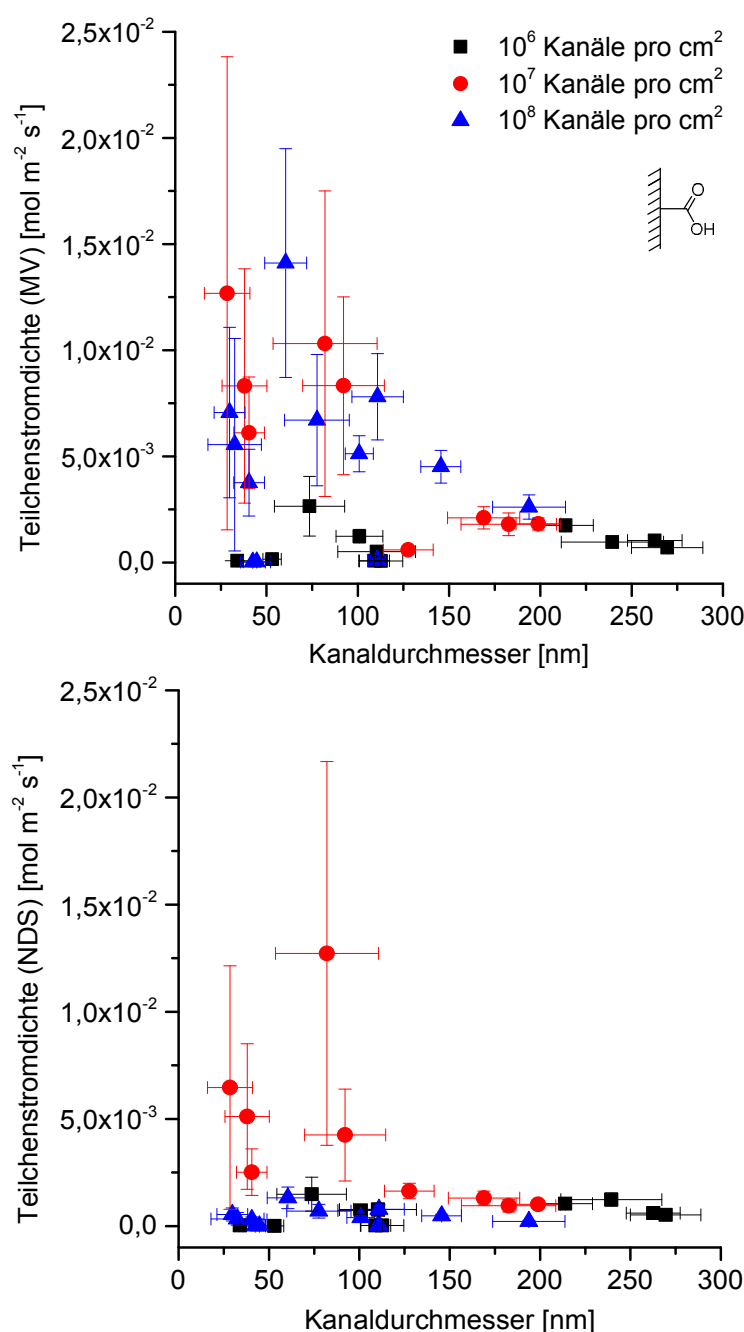


Abbildung 68: Vergleich der Teilchenstromdichten, in Abhängigkeit vom mittleren Kanaldurchmesser für MV (oben) und NDS (unten) für Kanaldichten von 10^6 Kanäle pro cm^2 (schwarz), 10^7 Kanäle pro cm^2 (rot), 10^8 Kanäle pro cm^2 (blau) bei pH 3. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (Carboxygruppe) für beide Graphen.

Vor allem bei geringen Durchmessern ist aus verschiedenen Gründen eine stärkere Streuung festzustellen: Auf der einen Seite bedingt der Ätzprozess bei kleinen Kanälen eine breitere Verteilung und somit einen größeren Fehler der Durchmesser. Auswirken würde sich dies auf beide Farbstoffe, sodass der Fehler beider Transportexperimente steigt. Solch ein Verhalten ist beispielsweise bei den Messungen der Kanaldichte von 10^7 Kanälen pro cm^2 (siehe auch Abbildung 68, rote Datenpunkte) zu beobachten. Bei der Bestimmung der Durchmesser muss ebenfalls berücksichtigt werden, dass kleine Durchmesser tendenziell zu groß, als zu klein bestimmt werden, da große Kanäle leichter im Rasterelektronenmikroskop zu finden sind und besser aufgelöst werden als kleine. Dies betrifft vor allem Kanäle <60 nm, die sich an der Auflösungsgrenze des REM befinden. Daraus würden jedoch zu kleine Teilchenstromdichten resultieren. Auf der anderen Seite bewirken kleine Kanaldurchmesser niedrige Transportraten, was zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führt. So kann es dazu kommen, dass bedingt durch die Messgenauigkeit des Spektrometers der Fehler der Steigung der Extinktion gegen die Zeit abnimmt.

Unterschiede im Diffusionsverhalten der beiden Farbstoffe können dazu führen, dass es durch dieses Phänomen, beim schneller transportierten Farbstoff MV, zu geringeren Fehlern kommt. Strukturelle Einflüsse der Kanalwand werden in dieser Arbeit vernachlässigt. Beim Vergleich ähnlicher Kanaldurchmesser ist dies legitim, da diese bedingt durch die Herstellung ähnliche Rauigkeiten der Wände besitzen. Für den Vergleich unterschiedlicher Durchmesser muss jedoch analog zu den IV-Kurven berücksichtigt werden, dass eine Beeinflussung stattfinden kann. Yang *et al.* konnten solche Einflüsse für kolloidale Partikel in Abhängigkeit von der Rauigkeit der Kanalwände und der Kanaldurchmesser bereits beschreiben.^[139] Sie beobachteten jedoch umgekehrte Effekte. Ausgehend von einem Einfluss der Kanalwand auf diffundierende Teilchen, anders als bei Yang *et al.*, nehmen diese, bedingt durch die nichtlineare Änderung des Verhältnisses von Wand zu Volumen des Kanals mit dem Durchmesser ab. Analoge Effekte wurden bereits bei den IV-Kurven beschrieben. Mit dem Kanaldurchmesser steigt auch die Durchbruchwahrscheinlichkeit der Kanäle, sodass bei sehr kleinen Kanälen die Kanaldichte zu groß bestimmt wird, da unter Umständen Kanäle berücksichtigt werden, die nicht durchgängig sind. Daraus resultieren, wie bei zu groß bestimmten Durchmessern, zu kleine Teilchenstromdichten.

Gemäß der Erwartung zeigten die Kanäle bei pH 3 keinen bevorzugten Transport eines Ions. Der saure pH-Wert ist ausreichend, um die Carboxygruppen der PET-Oberfläche zu protonieren und somit eine vorwiegend ungeladene Kanalwand zu erzeugen. Wird der pH-Wert der Farbstofflösung hingegen hin zu neutral verschoben, resultiert aus dem Dissoziationsgleichgewicht der Carboxygruppen eine negativ geladene Oberfläche der Kanäle bei pH 7,5. Auf Grund dieser Ladung kommt es in der Nähe der PMAA-modifizierten Kanalwand zur Abstoßung von negativ und Anziehung von positiv geladenen Ionen, die in der elektrischen Doppelschicht den Ladungsausgleich bewirken. Diese repulsive Wechselwirkung führen zur Verarmung der NDS-Konzentration und zum Anstieg der MV-Konzentration in der Nähe der Kanalwand bei pH 7,5. Ein Vorzugstransport von MV ist daher zu erwarten. Aus Abbildung 69 wird eben dieser Vorzug sichtbar. Die Teilchenstromdichten von MV steigen auf rund $0,1 - 0,15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, dies entspricht etwa dem zweifachen Wert der Teilchenstromdichte bei pH 3. Wohingegen die von NDS gegenüber pH 3 konstant bleibt. Dies ist allerdings nur aus den Absolutwerten gut erkennbar, da die zu Abbildung 69 korrespondierenden Werte, den niedrigsten aus der vorigen Abbildung 68 entsprechen. Ausgehend vom Einfluss der Wand auf das Volumen müsste der Effekt mit zunehmendem Kanaldurchmesser abnehmen. Folglich müssten die Teilchenstromdichten von MV sinken und NDS steigen. Aus der geringen Zahl der Datenpunkte kann diesbezüglich allerdings keine Aussage getroffen werden.

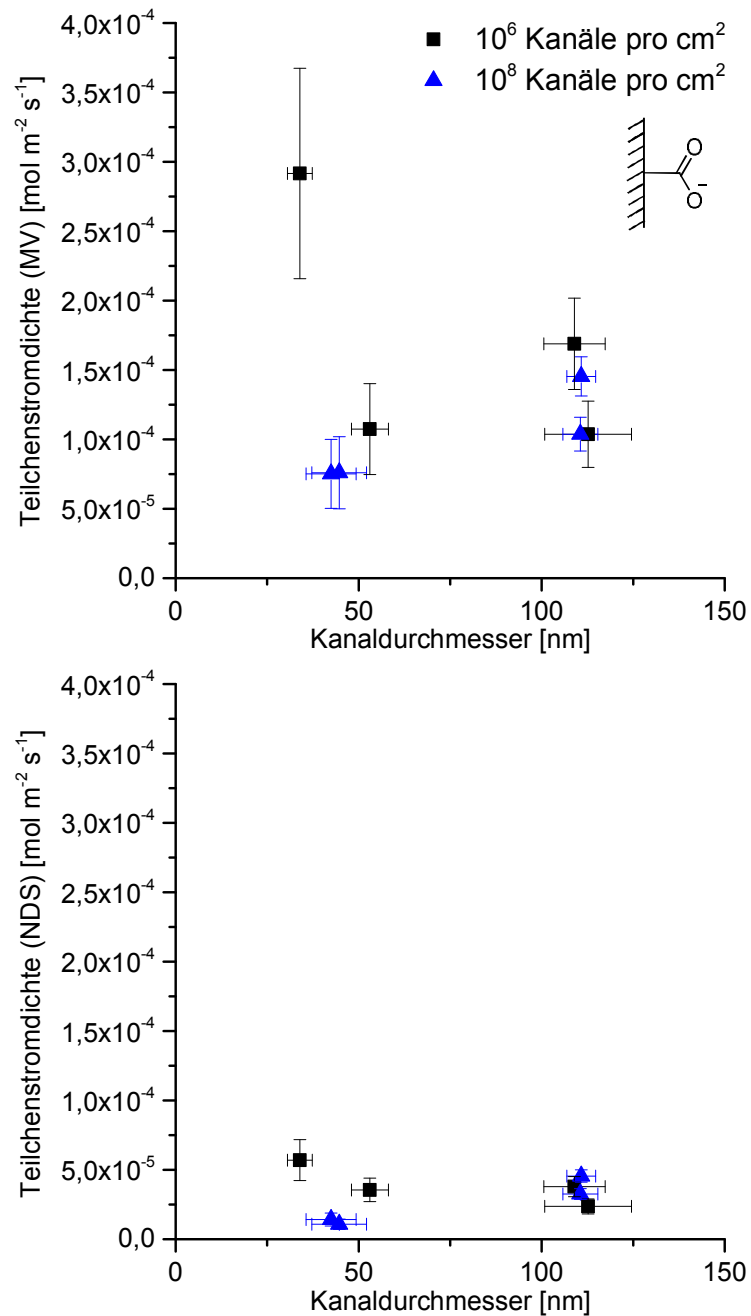


Abbildung 69: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) in Abhängigkeit vom mittleren Kanaldurchmesser für Kanaldichten von 10^6 Kanäle pro cm^2 (schwarz) und 10^8 Kanäle pro cm^2 (blau) bei pH 7,5. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (Carboxygruppen) für beide Graphen.

7.3. Polymermodifizierte Membranen

Ausgehend von den zuvor gesammelten Ergebnissen wurden zunächst Kanäle mit 40 nm und 100 nm Durchmesser und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 untersucht. Diese zeigen einen höheren Gesamttransport und folglich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bei den UV/Vis-Messungen.

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Kanaldurchmesser keinen signifikanten und die Kanaldichte keinen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Kanäle besitzen. Lediglich der pH-Wert spielt eine Rolle. Diskutiert wurde bereits in Kapitel 5.3 im Zusammenhang mit den Strom-Spannungs-Kurven, welchen Einfluss ein geladenes Polymer in den Kanälen auf die bewegten Ionen ausübt. Dieser Effekt spielt beim Transport getrieben durch einen Konzentrationsgradienten ebenso eine Rolle. Durch Transportmessungen der Farbstoffe MV und NDS, bei den zuvor bereits verwendeten pH-Werten pH 3 und pH 7,5, lässt sich nun prüfen, ob sich für PMAA-modifizierte Membranen, wie zu erwarten, eine Abweichung zum nichtmodifizierten Zustand ergibt. Aus der theoretischen Überlegung heraus ergeben sich folgende drei Erwartungen für die bei pH 3 neutral vorliegende PMAA: (i) Weder MV noch NDS sollten diskriminiert werden. (ii) Der Transport sollte geringer ausfallen als im nichtmodifizierten Zustand. (iii) Der Transport nimmt mit steigender Molmasse ab.

Zur Überprüfung der Erwartungen wurden die Transportmessungen bei pH 3 durchgeführt, und daraus die Teilchenstromdichten für die Membranen berechnet, sowie in Abbildung 70 für Kanäle mit 40 nm Durchmesser und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 gezeigt, gegen die zahlenmittlere Molmasse aufgetragen. Da die Molmasse des Polymers in den Kanälen nicht zugänglich ist, wurde die des frei in Lösung erzeugten Polymers verwendet.

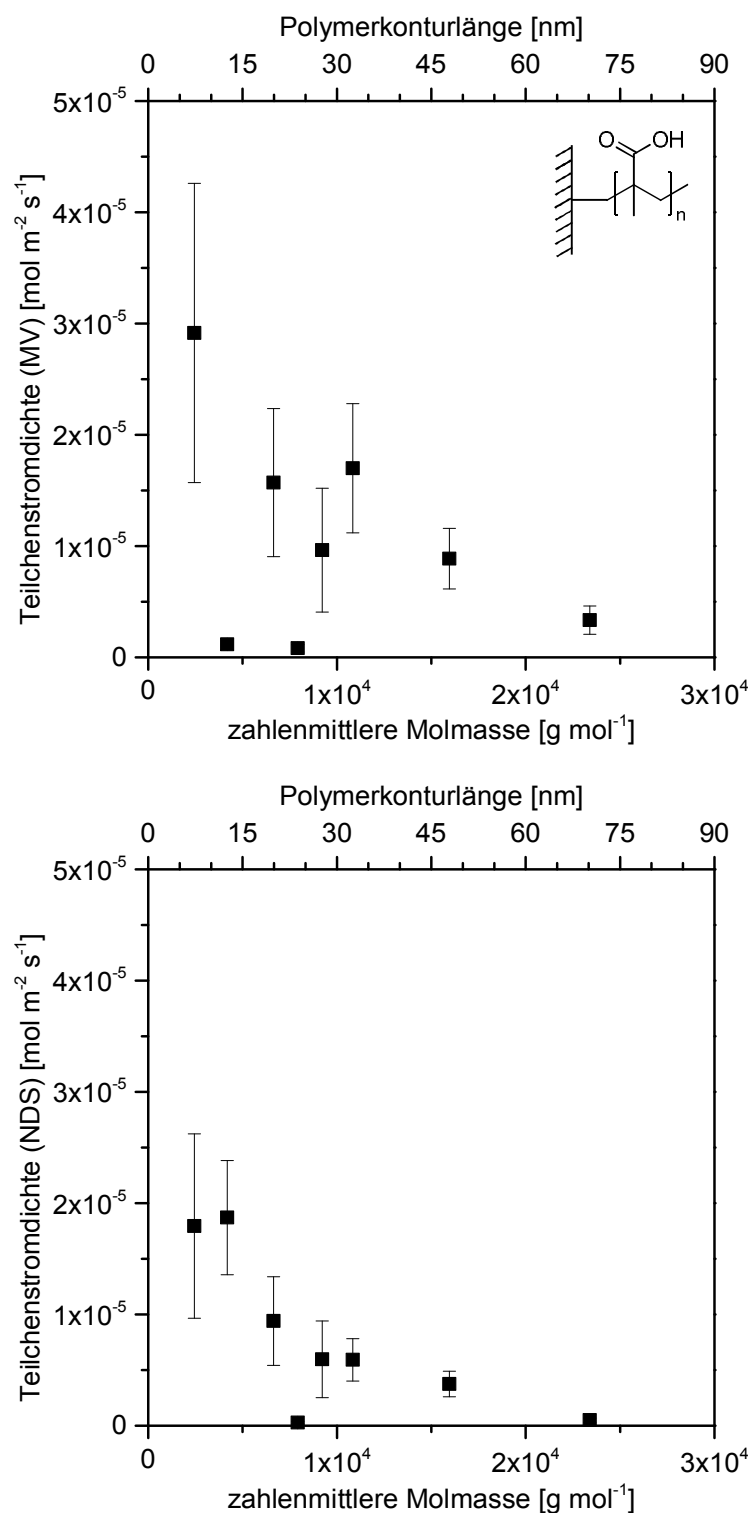


Abbildung 70: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 3 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Der Vergleich der Teilchenstromdichten von Kanälen mit 40 nm Durchmesser zeigt, dass die erste Erwartung im Rahmen der Fehler erfüllt wird. Zwischen den Teilchenstromdichten der beiden Farbstoffe gibt es nur einen geringen Unterschied. Sowohl die Werte von MV als auch die von NDS beginnen auf dem Niveau der NDS-Werte bei nichtmodifizierten Membranen (vergleiche Abbildung 68). In diesem

Fall passen die Werte besser zur Erwartung als bei den nichtmodifizierten Membranen, was daran liegen könnte, dass die Polymethacrylsäure die Kanalwand bedeckt und durch ihre höhere Hydrophilie leichter protoniert werden kann als die Carboxygruppen auf der PET Oberfläche. Ein alternativer Erklärungsansatz wäre, dass es bei den nichtmodifizierten Membranen zu anderen als Coulombschen Wechselwirkungen zwischen der PET-Oberfläche und dem Farbstoff kam. Die zweite und dritte Erwartung wird ebenfalls erfüllt. Für sehr kurze Polymere mit einer Konturlänge von bis zu 10 nm zeigt sich noch keine Beeinflussung, darüber hinaus liegen die Teilchenstromdichten nicht nur unter denen der Referenzmembranen, sondern nehmen erwartungsgemäß auch mit zunehmender Polymermolmasse ab. Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, liegt die gequollene Schichtdicke mit hoher Wahrscheinlichkeit unter 50 % der Konturlänge des Polymers. Die Abnahme mit der Molmasse der gepfropften PMAA Ketten zeigen die steigende Reduktion der Teilchenstromdichte durch Reduktion des freien Volumens, verursacht durch wachsende Polymerketten. Ausgehend davon, dass das Polymer, wie bereits bei Biesalski *et al.* gezeigt, auch im neutralen Zustand gequollen vorliegt^[113], müsste dies das Volumen das zur Diffusion zur Verfügung steht, reduzieren und somit die Teilchenstromdichte abnehmen. Unter der bereits getroffenen Annahme, dass die Polymere innerhalb eines Kanals, bedingt durch die begrenzte Diffusion, langsamer wachsen als freie in Lösung (vergleiche Kapitel 5.2), erklärt dies, weshalb die Teilchenstromdichte erst bei einer Konturlänge die etwa dem doppelten des Kanaldurchmessers entspricht, ihr Minimum erreicht. Zudem ist davon auszugehen, dass es aufgrund der Diffusionsprozesse zu Inhomogenitäten innerhalb der Kanäle kommt, diese beeinflussen das Transportverhalten zusätzlich.

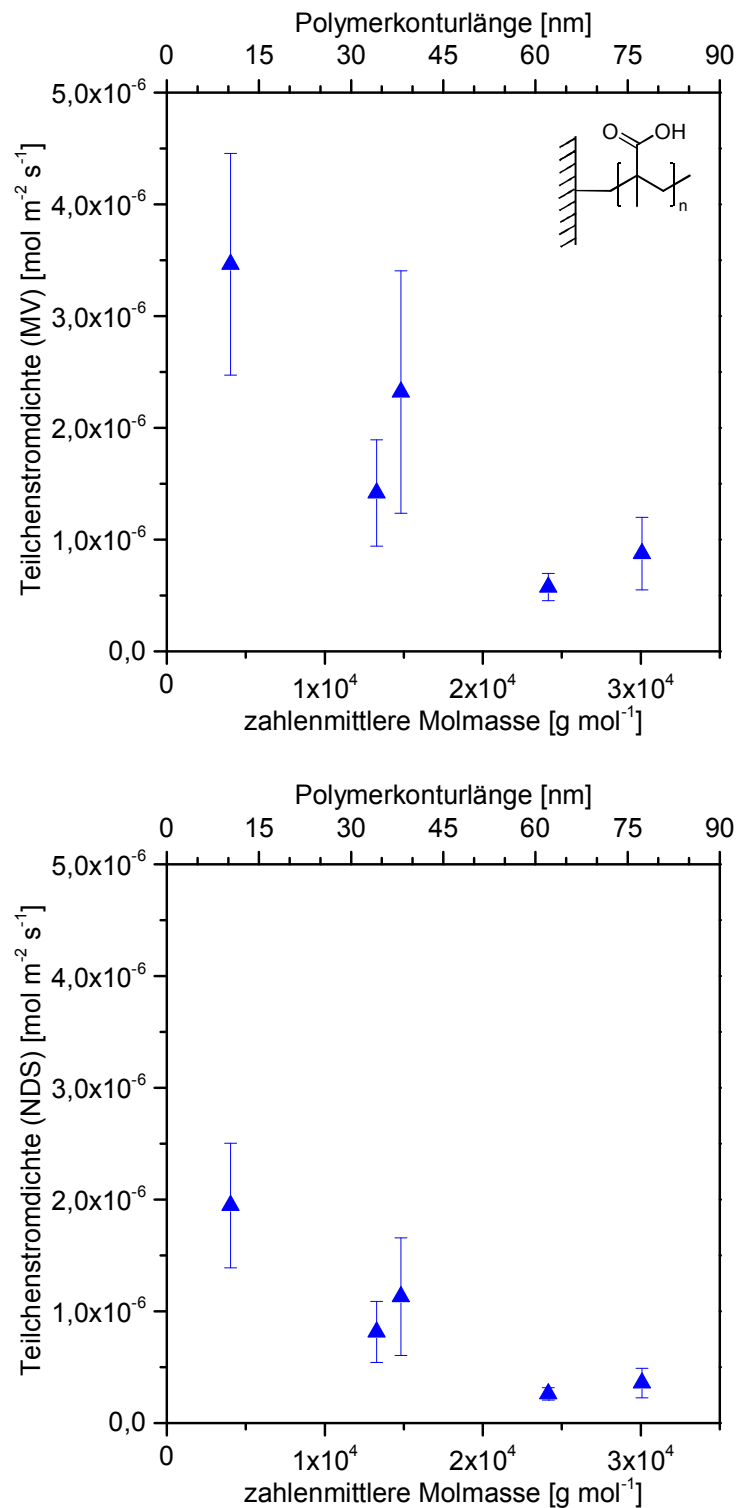


Abbildung 71: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 3 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 100 nm und einer Kanaldichte von 10⁸ Kanälen pro cm² gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Um den Einfluss des Kanaldurchmessers auf den Transport der Farbstoffe zu verstehen, wurden die Experimente mit größeren Kanaldurchmessern (100 nm) wiederholt (siehe Abbildung 71). Diese zeigen eine deutlich geringere Teilchenstromdichte als die kleineren Kanäle, jedoch die gleichen Trends. Wobei hier ebenfalls die bereits bei den nichtmodifizierten Kanälen beobachtete Differenz der

Teilchenstromdichten der beiden Farbstoffe auftritt. Der Unterschied zwischen den Kanaldurchmessern rührt vermutlich daher, dass es zwischen den Farbstoffen und den Kanalwänden zu attraktiven Wechselwirkungen kommt, die sich nur auf einen kleinen Volumenanteil im Bereich der Wandumgebung auswirken. Dieser Volumenanteil wächst langsamer mit dem Durchmesser als das Gesamtvolumen, sodass hier ein abnehmender Effekt beobachtet werden kann. Der Bereich in dem die Teilchenstromdichte ihr Minimum erreicht, ist von besonderem Interesse. Es handelt sich um den gleichen Bereich, in dem auch die Kanäle mit 40 nm ihr Minimum erreichen. Auch in diesem Fall liegt die Konturlänge des Polymers deutlich über dem Radius der Kanäle. Unter Berücksichtigung des maximalen Quellgrades von 50 % ergibt sich eine Länge knapp unter dem Radius. Das Polymer füllt demnach den Querschnitt der Kanäle theoretisch nahezu vollständig aus. Zu erwähnen ist jedoch, dass es bedingt durch sterische Effekte dazu kommen kann, dass die Polymerketten ein abweichendes Quellverhalten zeigen als auf planaren Oberflächen. Besonders im Anfangsbereich der Kanäle wo die Polymere am längsten sein müssten, kann es dazu kommen, dass die Ketten nach außen verdrängt werden und so den Kanaleingang noch weiter abschirmen. Dieses Verhalten des Polymers reduziert die Wechselwirkungen zwischen den Ketten innerhalb der Kanäle.^[140]

Wird dem Vergleich der Abbildung 70 und 71 die Überlegung vorangestellt, dass die Molmassen innerhalb der Kanäle geringer sind als in der freien Lösung und diese Reduktion wiederum Kanalgrößen abhängig ist, folgt der Schluss, dass die bestimmten Teilchenstromdichten zu größeren Molmassen verschoben sind. Für die verschiedenen Kanaldurchmesser wäre dies unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die Teilchenstromdichten vor der Funktionalisierung in etwa gleich und nach der Funktionalisierung so unterschiedlich ausfallen. Besser wäre eine Auftragung gegen die Oberflächenladung statt die Molmasse, wobei darauf geachtet werden muss, dass es sich um die Oberflächenladung innerhalb der Kanäle und nicht die der Membranoberfläche handelt. Ähnliche Verschiebungen wären andernfalls das Resultat. Für die Bestimmung der Oberflächenladung müsste eine Strömungspotentialmessung durchgeführt werden, bei welcher die Strömung durch eine Membran gemessen wird, hier tritt erneut das Problem der nötigen hohen Drücke auf. Wie bereits in Kapitel 3.4 beschrieben, wären die hier nötigen Drücke beziehungsweise Druckdifferenzen allerdings außerhalb des Bereichs, der mit gängigen Labormessgeräten erzeugt werden kann. Eine Messung ist somit nicht trivial. Zusätzlich könnte es bei großen Polymeren dazu kommen, dass ein ähnlicher Effekt auftritt, wie der, der zur Verschiebung des pK_s -Wertes innerhalb der Kanäle führt.^[126] Ein nicht vollständig deprotoniertes Polymer wäre das Resultat und die Oberflächenladung würde ein Maximum erreichen, oder einen Höhepunkt durchlaufen und bei zunehmender Molmasse wieder abnehmen. Dies könnte sich durch ein von Stanzel *et al.* beschriebenes System zweier Farbstoffe zur kolorimetrischen pH-Messung innerhalb von nanoporösen Materialien untersuchen lassen.^[141] Durch Integration des Farbstoffsystems in die Polymermodifizierten Kanäle könnte die Verschiebung des pK_s -Wertes in Abhängigkeit der Polymermolmasse untersucht und so weitere Rückschlüsse auf die Vorgänge innerhalb der Kanäle gezogen werden.

Zwei weitere Einflüsse, die vor allem die kleinen Kanäle betreffen sind die Folgenden: Die berechneten Werte für kleine Kanäle können, wie bereits diskutiert, in geringem Maße kleiner ausfallen als ihre Realwerte. In der Konfokalmikroskopie können zwar die Kanäle gut erkannt werden, eine Diskriminierung zwischen offenen und geschlossenen Kanälen hingegen ist nicht möglich. Demnach könnten die gemessenen Kanaldichten in geringem Maße zu groß ausfallen. Bei kleinen Kanälen kann es zudem vorkommen, dass die Kanalgeometrie nicht exakt zylindrisch, sondern leicht konisch von den beiden Seiten zur Mitte hin, zuläuft. Die Mitte der Kanäle wäre dann noch in geringem Maße kleiner als die Durchmesser an der Membranoberfläche. Auch in diesem Fall wären zu kleine Teilchenstromdichten die Folge. Beide Einflüsse sind bei großen Kanälen wenig wahrscheinlich.

Um zu klären, ob es sich bei einer Molmasse von etwa $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ tatsächlich um den Grenzwert der Molmasse des Polymers handelt, bei der es noch zu einer Änderung des Transports kommt, wurden Kanäle mit noch höheren apparenten Molmassen hergestellt. Bei einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 wurden hierzu sowohl 40 nm als auch 100 nm Kanaldurchmesser verwendet, deren Ergebnisse in Abbildung 72 zusammengefügt wurden. Die jeweils ersten Datenpunkte bis etwa $25.000 - 30.000 \text{ g mol}^{-1}$ entsprechen dabei den letzten Punkten aus den Abbildung 70 und 71.

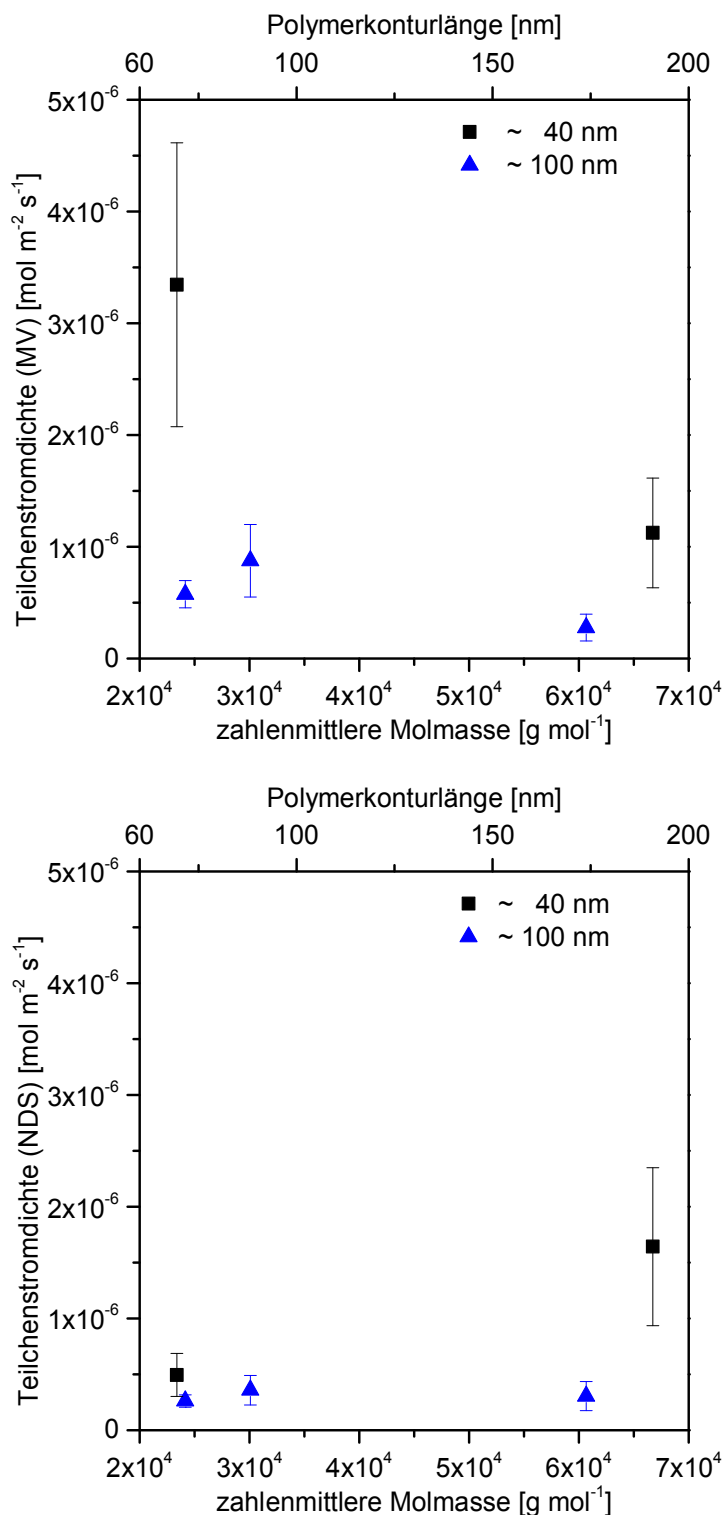


Abbildung 72: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 3 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm (schwarz) sowie 100 nm (blau) und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers (für höhere Molmassen).

Eine weitere Verdopplung der Molmasse des Polymers zu 60.000 bis 70.000 g mol⁻¹ zeigt hier keine signifikante Änderung der Teilchenstromdichten. Daraus ist zu schließen, dass bei einer Molmasse von circa 30.000 g mol⁻¹ des freien Polymers beide Kanalgrößen bereits maximal verschlossen sind. Eine Polymerisation über diesen Punkt hinaus führt innerhalb der Kanäle zu einem sehr langsamen Wachstum der Polymerketten, da die Diffusion weiteren Monomers zunehmend behindert wird. An der Membranoberfläche und im Eingangsbereich der Kanäle ist dieser Effekt deutlich geringer, sodass hier das Wachstum weniger stark gehindert wird. Der „kinetische“ Verschluss der Kanalöffnung mit steigender Polymermolmasse reduziert analog zur Diffusion des Monomers auch die des Farbstoffs. Ist die Diffusion des Monomers ausreichend stark gehindert, scheint keine weitere Änderung mehr eintreten, da das Polymerwachstum innerhalb der Kanäle sehr viel langsamer abläuft als in freier Lösung. Parallel ist der Einfluss der außenliegenden Polymerketten auf die Diffusion geringer, der der Ketten innerhalb der Kanäle.

Abschließend stellt sich die Frage, wenn beide Farbstoffe ein ähnliches Verhalten zeigen, wie verhalten sie sich im direkten Vergleich? Hierzu wurde die Selektivität S der Kanäle nach Gleichung 28 aus den beiden Teilchenstromdichten $J_{n,MV}$ und $J_{n,NDS}$ bestimmt.

$$S = \frac{J_{n,MV}}{J_{n,NDS}} \quad \text{Gl. 28}$$

Für $S \neq 1$ besteht eine Diskriminierung und ein Farbstoff wird bevorzugt transportiert. Bei $S > 1$ ist der Transport von MV und bei $S < 1$ der von NDS bevorzugt. Daraus folgt für die in Abbildung 73 gezeigten Daten, dass es bei pH 3 sowohl bei den Kanälen mit 40 nm, wie auch 100 nm Durchmesser zu einem bevorzugten Transport von MV kommt. Erst bei sehr hohen Molmassen kommt es zu einem Ausgleich und einer schwachen Umkehr des Effekts, im Rahmen der Fehler ist jedoch davon aus zu gehen, dass sich das Verhältnis für hohe Molmassen an 1 annähert.

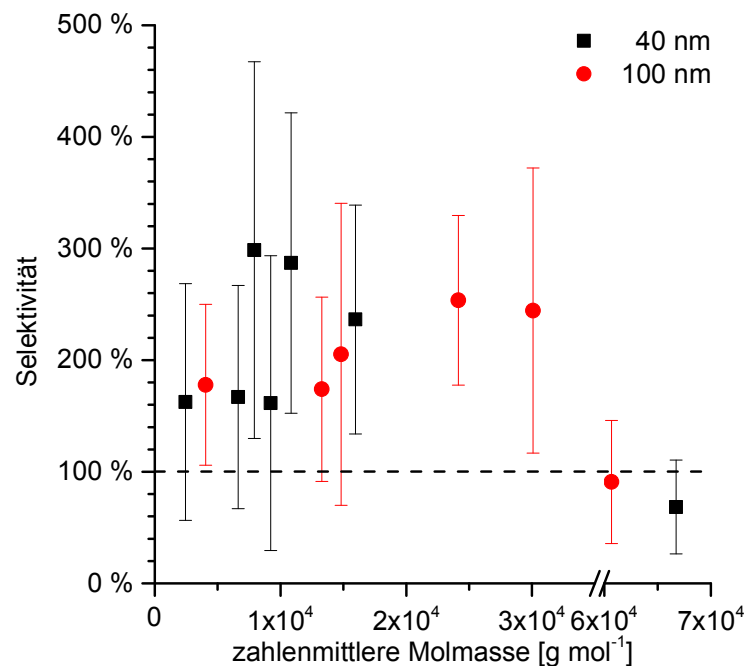


Abbildung 73: Vergleich der Selektivitäten der PMAA-modifizierten Membranen bei pH 3 für Kanäle mit 40 nm (schwarz) und 100 nm (rot) Durchmesser in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers.

Im Bereich in dem die Teilchenstromdichte von der Molmasse des Polymers abhängt, (bis 30.000 g mol⁻¹) bewegen sich die Werte der Selektivität um etwa 2,2, eine Bevorzugung von MV findet somit statt. Erst

die sehr hohen Molmassen, über $60.000 \text{ g mol}^{-1}$ zeigen Werte um 0,9. Daraus folgt, dass auch bei pH 3 bei dem die PMAA ungeladen vorliegen sollte, ein Vorzugstransport von MV stattfindet. Es kommt zu 2-3-fach höheren Teilchenstromdichten von MV gegenüber NDS. Daraus ist eindeutig abzuleiten, dass es zu attraktiven oder repulsiven Wechselwirkungen zwischen Polymer und Farbstoff kommt. Aus den vorliegenden Daten lässt sich jedoch nicht abschließend klären, welche Faktoren maßgeblich für das gefundene Verhalten verantwortlich sind.

Neben dem Grenzwert der Polymerlänge sind vor allem auch die Grenzen der Methode an sich von Interesse. Eine Verringerung der Diffusion kann mit der vorliegenden Membranstärke nun kaum weiter durch den Kanaldurchmesser erfolgen, da ein Durchbruch aller Kanäle nicht mehr wahrscheinlich ist und eine zylindrische Geometrie nicht mehr gewährleistet werden kann. Zur Auslotung der Methodengrenzen wurden zusätzlich Membranen der geringeren Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 und einer Stärke von $36 \mu\text{m}$ sowie Kanaldurchmessern von 40 nm hergestellt und mit PMAA funktionalisiert. Im Vergleich zur Validierung der Methode wurde nicht nur der Durchmesser der Kanäle für diese Kanaldichte nochmals verringert, sondern auch die Stärke der Membranen erhöht. Es ist mit reduzierten Transportraten zu rechnen, aus denen sich theoretisch kein Einfluss auf die Teilchenstromdichte ergeben dürfte. Bei einem Vergleich der gemessenen Teilchenstromdichten aus Abbildung 74 mit denen in Abbildung 70 bei 100-facher Kanaldichte, zeigen die neuen Werte 10-fach höhere Teilchenstromdichten. Aus dem Vergleich mit Abbildung 68 zeigen sich geringfügig niedrigere Werte, die in der gleichen Größenordnung liegen, wie die der nichtmodifizierten Membranen. Den allgemein gefundenen Trends entsprechen diese Werte nicht, da kein abnehmendes Verhalten mit der Polymermolmasse beobachtet wird, sie zeigen allerdings ebenfalls eine leichte Bevorzugung des positiv geladenen MV. Da es sich bei diesen Membranen um jene des Mn13.000-Systems handelt, die bereits bei den IV-Kurven keine Abnahme mit der Molmasse zeigten, wurde auch hier dieser Trend nicht erwartet. Die Daten können allerdings sehr gut als Grenzfall sehr kleiner Diffusionsraten und somit für eine untere Einsatzgrenze der Methode verwendet werden.

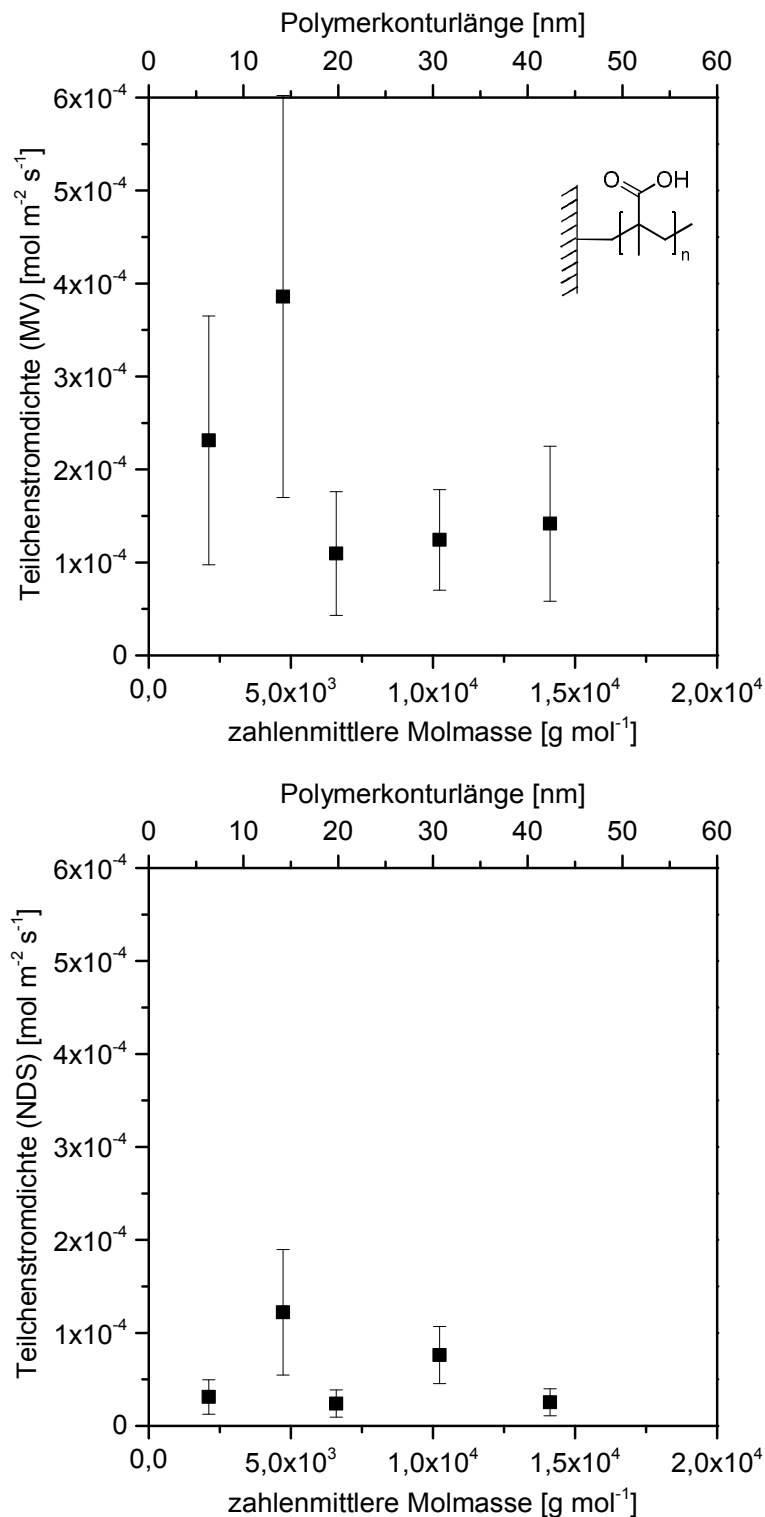


Abbildung 74: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 3 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm und einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Zur Untersuchung der getroffenen Annahmen wurden einige Proben mit 100 nm Durchmesser und einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 , mit elektrisch neutralem sowie im Hinblick auf Quellung pH-unabhängigem^[136] PDMAA funktionalisiert. Neben der pH-Unabhängigkeit (Quellung) besitzt dieses Polymer eine strukturelle Ähnlichkeit zu PMAA und ist in Wasser sehr gut quellbar. Vergleichend sind

die Teilchenstromdichten von MV und NDS abhängig von der zahlenmittleren Molmasse des freien Polymers für Kanaldurchmesser von 80 nm und 100 nm in Abbildung 75 bei pH 3 und in Abbildung 76 bei pH 7,5 gezeigt.

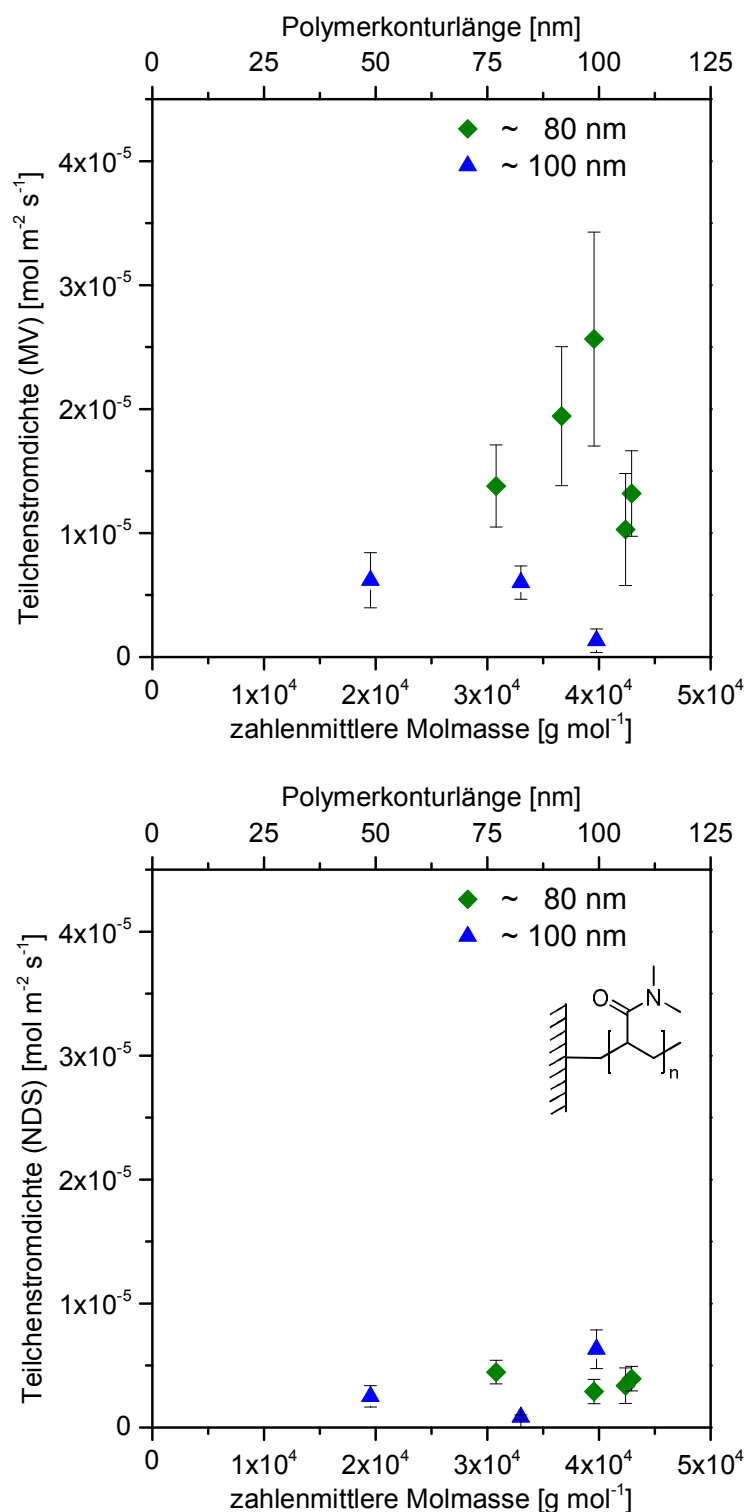


Abbildung 75: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 3 durch PDMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 80 nm (grün) und 100 nm (blau) einer Kanaldichte von 10⁶ Kanälen pro cm², gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (PDMAA) für beide Graphen.

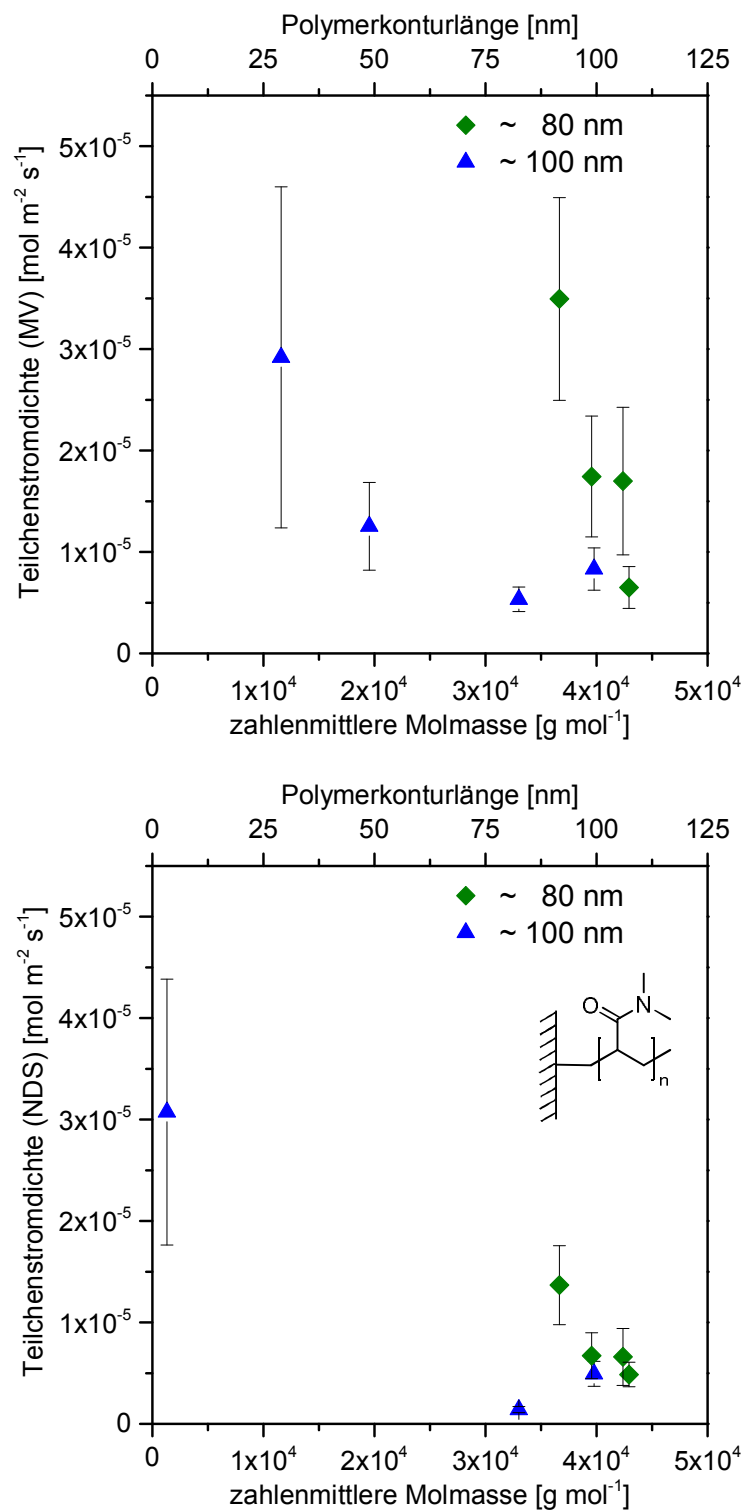


Abbildung 76: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 7,5 durch PDMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 80 nm (grün) und 100 nm (blau) einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 , gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche (PDMAA) für beide Graphen.

Auch hier zeigt sich die Abnahme der Teilchenstromdichte mit der Molmasse, allerdings nur bei pH 7,5, für pH 3 liegen nicht ausreichend viele Datenpunkte bei kleinen Polymerrmassen vor. Dennoch stimmt der Trend auffallend mit dem der IV-Kurven überein. Auch in diesem Versuch zeigt sich eine deutliche Bevorzugung von MV gegenüber NDS. Trotz der sterisch anspruchsvolleren

Dimethylamingruppe kommt es offenbar zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen MV und dem Polymer, was bei beiden pH-Werten zu höheren Transportraten führt. Gleichzeitig zeigt sich erwartungsgemäß eine weitgehende Unabhängigkeit vom pH-Wert. Die Änderung des pH-Wertes führt weder zu einem stärkeren Vorzug von MV noch zu einer Diskriminierung von NDS.

7.4. Einfluss des pH-Wertes – pH-schaltbare PMAA-Kanäle

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Membranen im ungeladenen Zustand erwartungsgemäß abnehmende Teilchenstromdichten mit zunehmender Polymermolmasse zeigen, wird im nächsten Schritt untersucht, ob und wie sich der diffusive Transport durch Membranen, in Abhängigkeit der Polymerlänge und des pH-Wertes, modulieren lässt. Hierzu wurden die zuvor durchgeführten Experimente bei pH 7,5 wiederholt, da PMAA bei diesem pH-Wert geladen vorliegt. Ausgehend von der Aufladung des Polymers ändern sich die Erwartungen im Vergleich zu denen bei pH 3. Als Reaktion auf das Einbringen von Ladungen in das Polymer wird dieses sich „strecken“ und gleichzeitig weitere Lösungsmittelmoleküle binden, wie es von planaren Systemen bekannt ist^[135], und somit das „freie Volumen“ in den Kanälen reduziert. Attraktive Wechselwirkungen mit dem positiven Farbstoff MV und repulsive mit dem negativen Farbstoff NDS sind auf Grund der Ladungen ebenfalls zu erwarten. Folglich ergeben sich für diesen Fall folgende Erwartungen: (i) Der Transport von MV wird bedingt durch die Diskriminierung größer ausfallen als der von NDS. (ii) Der Transport sollte geringer ausfallen als im nichtmodifizierten Zustand. (iii) Der Transport von NDS nimmt mit steigender Molmasse und Ladung ab, liegt ladungsbedingt jedoch unter dem Wert bei pH 3. (iv) Der Transport von MV nimmt mit steigender Molmasse ab, liegt ladungsbedingt jedoch über dem Wert bei pH 3. Analog zum vorangegangenen Kapitel wurden die Teilchenstromdichten der Membranen mit 40 nm Kanaldurchmesser (Abbildung 77) und 100 nm Kanaldurchmesser (Abbildung 78) gegen die Molmasse des freien Polymers aufgetragen.

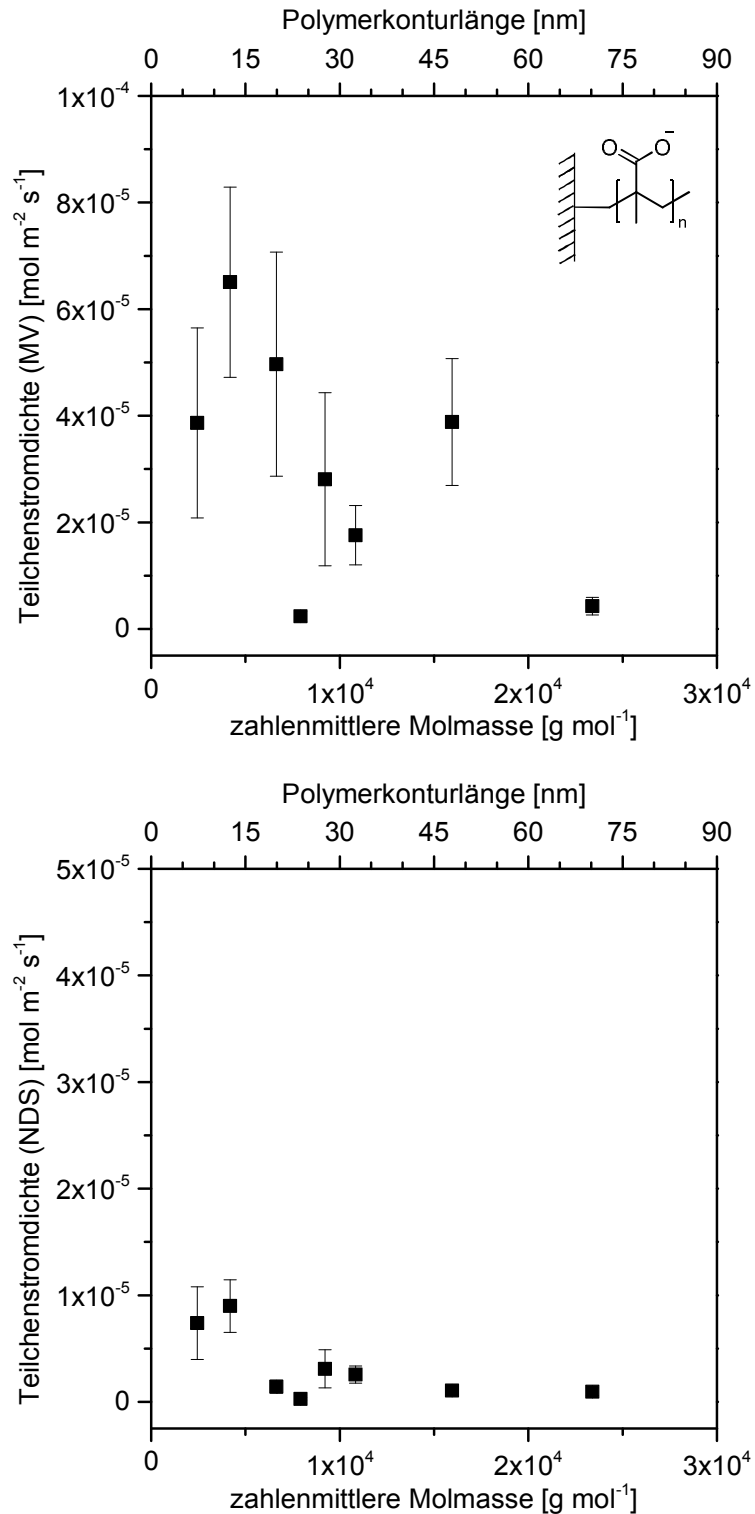


Abbildung 77: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 7,5 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 40 nm und einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

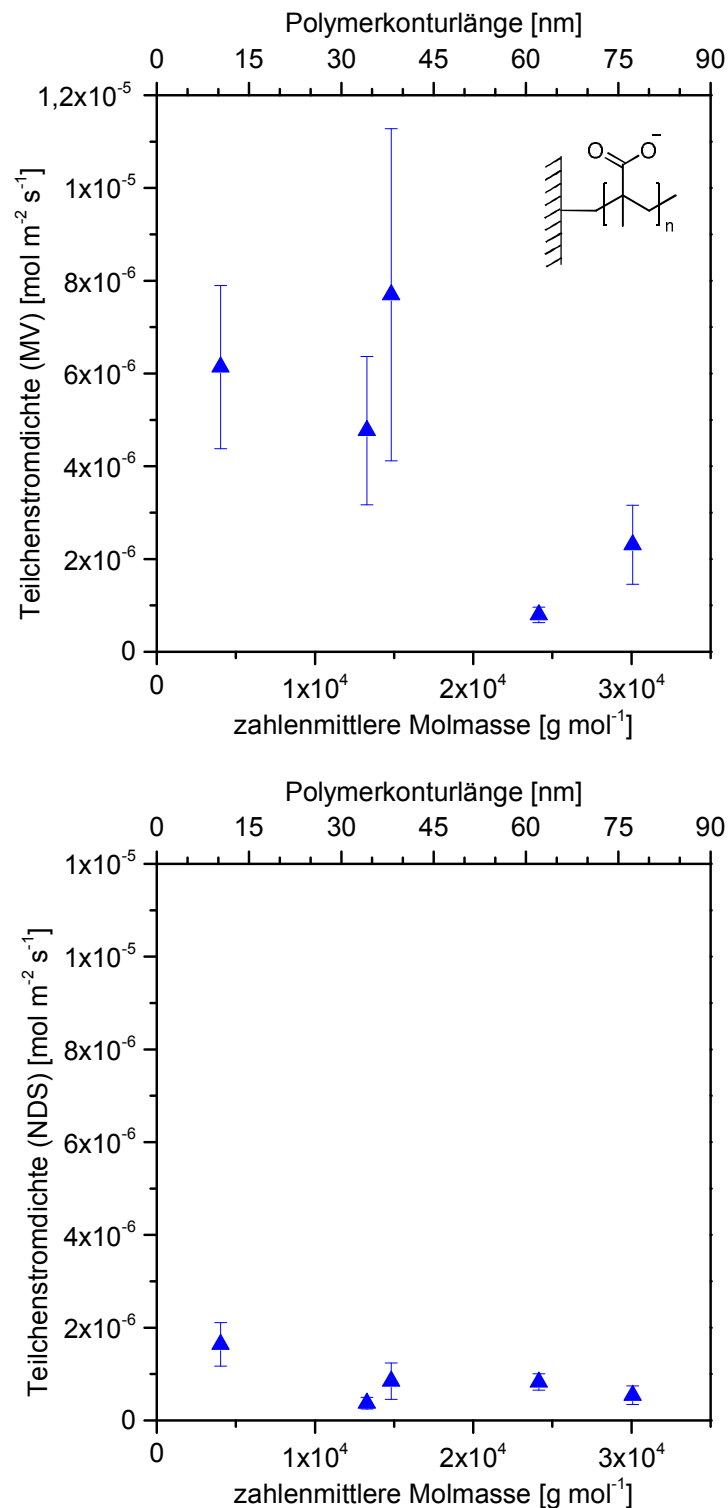


Abbildung 78: Vergleich der Teilchenstromdichten von MV (oben) und NDS (unten) bei pH 7,5 durch PMAA-modifizierte Membranen mit Kanaldurchmessern von 100 nm und einer Kanaldichte von 10⁸ Kanälen pro cm² gegen die zahlenmittlere Molmasse des freien Polymers. Das Insert zeigt die Chemie der Membranoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert (PMAA) für beide Graphen.

Beide Membransets zeigen das bekannte Verhalten. Entsprechend der ersten Erwartung liegt die Teilchenstromdichte von MV über der von NDS. Die weiteren Erwartungen werden ebenfalls erfüllt. In allen Fällen liegen die gemessenen Werte unterhalb derer nichtfunktionalisierter Membranen und erneut fallen die Teilchenstromdichten mit der Molmasse ab. Ein direkter Vergleich der ermittelten Werte bei

pH 7,5 und pH 3 zeigt, dass es sowohl für die Membranen mit 40 nm (Änderung von $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) als auch für jenen mit 100 nm Kanaldurchmesser (Änderung von $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ zu $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) zu einer etwa Verdopplung der Teilchenstrom-dichte für MV kommt. Attraktive Coulombsche Wechselwirkungen zwischen dem gegensätzlich geladenen Polymer und dem Farbstoff führen innerhalb der Kanäle zu einer Steigerung der Konzentration von MV verglichen mit pH 3, analog zu den Ergebnissen von Yameen *et al.* [43] bei IV-Kurven an Einzelkanalmembranen, vergleiche Abbildung 79.

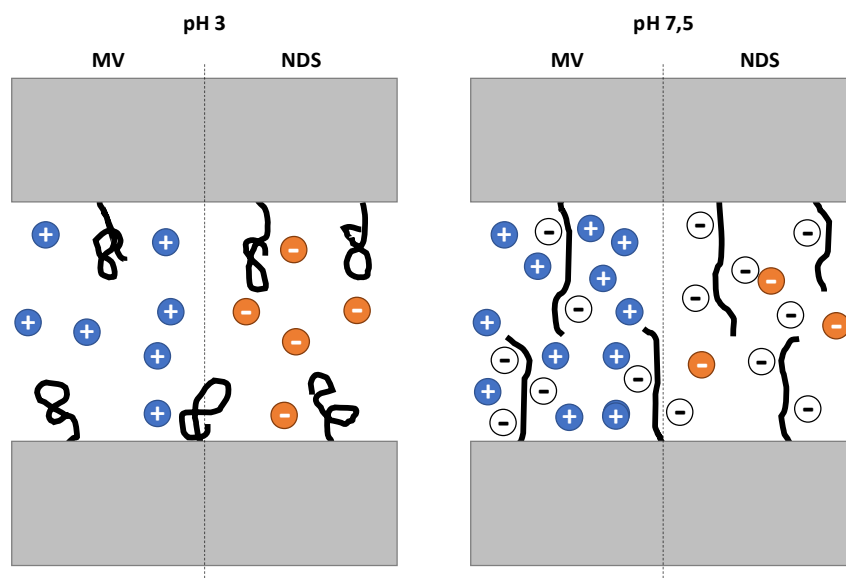


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Änderung der Ionenkonzentrationen von MV (blau) und NDS (orange) innerhalb der Kanäle bei pH 3 (links) und pH 7,5 (rechts) in Abhängigkeit der Ladung des Polymers (weiß).

Im dissoziierten Zustand des Polymers können die MV-Ionen die Protonen des Polyelektrolyten in der Hydrathülle teilweise ersetzen und steigern somit die Konzentration des Farbstoffs. Für NDS hingegen werden repulsive Wechselwirkungen erwartet, die zu einer Absenkung der Konzentration von NDS führen und zudem, eine geringere Teilchenstromdichte zur Folge haben. Dies lässt sich jedoch aus den gegebenen Auftragungen, auf Grund der sehr geringen Werte, schwer nachvollziehen, sie liegen etwa bei $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für 40 nm und bei $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für 100 nm Kanaldurchmesser, weswegen die Transportverhältnisse der Teilchenstromdichten der beiden Farbstoffe als Verhältnis der Teilchenstromdichten bei den unterschiedlichen pH-Werten gebildet und in Abbildung 80 graphisch dargestellt wurden.

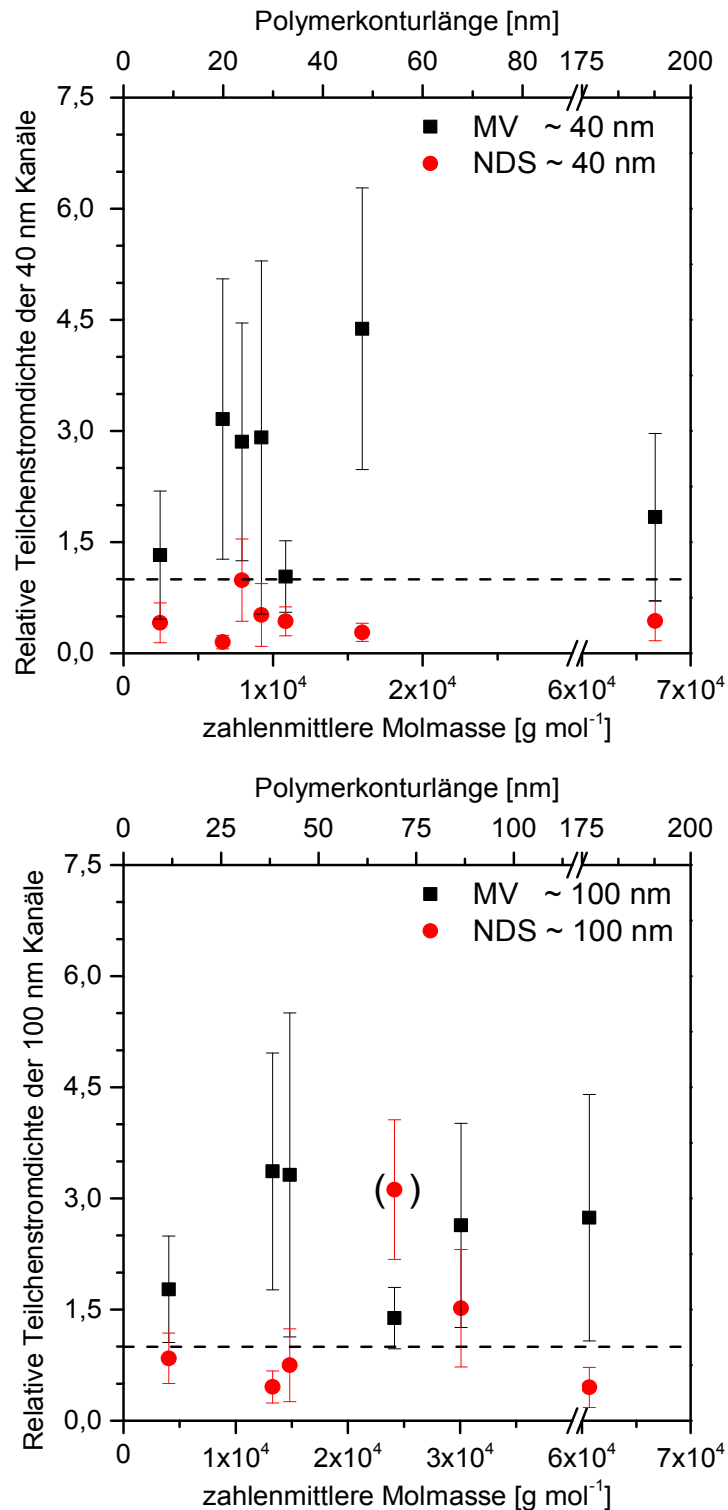


Abbildung 80: Vergleich der Transportverhältnisse der PMAA-modifizierten Membranen für pH 7,5 zu pH 3 für Kanäle mit 40 nm (oben) und 100 nm Durchmesser (unten) für MV (schwarz) und NDS (rot) in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers. Die Markierung (gestrichelte Linie) zeigt den Wert 1 an.

Aus dieser Auftragung ist leicht erkenntlich, wie sich die Farbstoffe bei höherem pH-Wert gegenüber dem niedrigeren pH-Wert verhalten. Zur leichteren Orientierung wurde der Wert 1, der keine pH-abhängige Änderung im Verhalten darstellt als gestrichelte Linie eingezeichnet. Alle Werte kleiner 1 zeigen eine geringere Teilchenstromdichte bei pH 7,5 an, was einem gebremsten Transport entspricht. Größer 1 werden gestiegene Teilchenstromdichten dargestellt. Abbildung 80 zeigt somit die Steigerung

der Teilchenstromdichten von MV auf rund 2,25 im Mittel, was etwas über dem bereits erwähnten doppelten Wert liegt. Zudem fallen die Teilchenstromdichten von NDS auf circa 0,5 – 0,75 ab. Diese aus den vorigen Abbildungen schwer abzulesende Verringerung entspricht der Erwartung auf Grund repulsiver Wechselwirkungen. Weshalb die beiden Membranen mit 100 nm Kanaldurchmesser im Bereich von ca. 25.000 - 30.000 g mol⁻¹ eine erhöhte Teilchenstromdichte von NDS bei pH 7,5 und somit ein Transportverhältnis >1 zeigen, ist unklar und widerspricht sowohl den Erwartungen als auch dem allgemeinen Trend. Während der Wert der Membran mit höherer Molmasse im Bereich des Fehlers auch kleiner 1 liegen kann, was durch die Werte von MV unterstützt wird, zeigt die andere Membran eine deutliche Steigerung des NDS Transports bei pH 7,5. Aus der ebenfalls geringen Steigerung des MV-Transports lassen sich keine eindeutigen Schlüsse ziehen. An dieser Stelle ist davon auszugehen, dass es bei der Transportmessung mit NDS bei pH 7,5 zu einem Fehler gekommen ist. Dieser kann eine Beschädigung der Membran durch den Rührfisch, aber auch eine Verschiebung der Membran beim Spülen der Zellen zwischen den Messungen sein.

Weitere Informationen über die Transporteigenschaften der Membranen werden aus den Selektivitäten der Membranen gewonnen. Diese legen, wie aus Abbildung 81 ersichtlich, die Vermutung nahe, dass anders als bei pH 3 hier eine Beeinflussung der Selektivität durch die Polymerlänge gegeben ist.

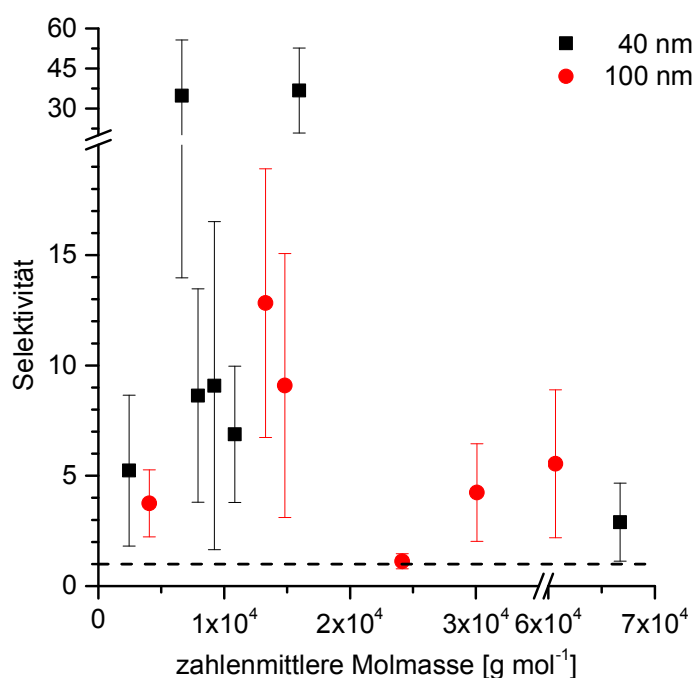


Abbildung 81: Vergleich der Selektivitäten der PMAA-modifizierten Membranen bei pH 7,5 für Kanäle mit 40 nm (schwarz) und 100 nm (rot) Durchmesser in Abhängigkeit von der Molmasse des frei in Lösung erzeugten Polymers.

Eine Beeinflussung lässt sich hier anhand der Polymerlänge beziehungsweise Molmasse des Polymers erklären. Steigt diese bei pH 7,5 im geladenen Zustand des Polymers an, so nimmt auch die Ladungsdichte innerhalb der Kanäle zu. Mit steigender Ladungsdichte kommt es zu einer kontinuierlichen Begünstigung des Transports von MV, während NDS fortwährend diskriminiert wird. Somit driften die Teilchenstromdichten beider Ionen zunehmend stärker auseinander. Maximal wird dies am Scheitelpunkt der Ladungsdichteentwicklung. Überschreiten die Polymerketten eine Art kritischer Länge, liegt nahe, dass es zu ähnlichen Effekten wie, durch Tagliazucchi *et al.*^[126], für die Verschiebung des pK_s-Wertes innerhalb von Nanokanälen beschrieben, kommt. Ab der kritischen Länge

beeinflussen sich die Ketten gegenseitig so sehr, dass eine vollständige Dissoziation nichtmehr den günstigsten Fall darstellt. Die Streckung der Ketten würde immer stärker behindert werden, was zu einer ansteigenden Verschlaufung und somit steigenden Wechselwirkung unter den Ketten führt. Daraus resultiert eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zur Reduktion der freien Energie des Systems. Bezogen auf die Selektivität fällt der Transport von MV einhergehend mit dieser Verschiebung nach dem Überschreiten der kritischen Polymerlänge ab. Abhängig von der abschwächenden NDS-Diskriminierung sinkt die Selektivität wieder ab. Diese These kann jedoch weder bestätigt noch verworfen werden, da die Ergebnisse aus Abbildung 80 hierzu widersprüchliche Tendenzen zeigen. Während die Messungen der 40 nm Kanäle zunächst bei niedrigen Molmassen eine Zu- und für höhere Molmassen eine Abnahme des MV-Transports zeigen, scheinen die Werte der 100 nm Kanäle einen konstanten Zusammenhang zu beschreiben.

Eine konkretere Aussage lässt sich zur vermuteten fehlerbehafteten Messung des NDS-Transports bei der Membran mit 100 nm Kanälen und einer Molmasse von circa $25.000 \text{ g mol}^{-1}$ treffen. Bei einem Vergleich der Selektivitäten bei pH 3 (Abbildung 73) und pH 7,5 (Abbildung 81) ist festzustellen, dass zunächst bei pH 3 ein Wert im, durch die anderen Werte aufgespannten Erwartungsbereich erreicht wurde. Bei pH 7,5 zeigt sich jedoch mit 1,13 ein Wert der quasi keine Selektivität anzeigt. Wäre dies bei pH 3 ebenfalls der Fall, müsste davon ausgegangen werden, dass die Kanäle nicht polymerfunktionalisiert sind, sondern deutlich größer sind, als ursprünglich durch Rasterelektronenmikroskopie bestimmt oder die tatsächliche Kanaldichte höher ist als ermittelt. Die Ergebnisse aus Abbildung 80 (unten) berücksichtigend, die eine erhebliche Steigerung des NDS-Transports bei pH 7,5 zeigen, bleibt jedoch nur der Schluss, dass die zuvor getroffene These zutrifft und es zu Unstimmigkeiten bei der Messung des NDS-Transports bei pH 7,5 kam.

7.5. Diskussion & Einordnung der Ergebnisse

Der zweite Teil dieser Arbeit verfolgte zwei Ziele: Erstens, das manuelle in der Literatur anerkannte, und vielfach beschriebene Transportexperiment^[35,41,75,106,107] hinsichtlich Genauigkeit, Fehler und Arbeitsaufwand zu optimieren und zu automatisieren. Zweitens unter Verwendung des neuen Aufbaus, den durch einen Konzentrationsgradienten getriebenen Stofftransport zweier Modellionen durch polymerfunktionalisierte Ionenspurmembranen zu messen, um ein besseres Verständnis der Zusammenhänge der beteiligten Faktoren auf den Transport zu erhalten.

Aus der Substitution der manuellen Probenahme gegen kontinuierliches Zirkulieren der Analysenseite der Transportmesszellen mittels einer Peristaltikpumpe durch eine Flussküvette und paralleles Messen der UV/Vis-Spektren, ergaben sich folgende Vorteile:

- Durch Kombination der kontinuierlichen Zirkulation der zu messenden Lösung sowie der softwaregestützten Automatisierung der Spektrenaufnahme konnte eine Reduktion des Arbeitsaufwands und somit eine erhebliche Zeitersparnis erreicht werden, da keine Proben entnommen und manuell vermessen werden müssen.
- Das Entfallen der Probenentnahme reduziert zusätzlich präparative Fehler.
- Ohne Notwendigkeit des Auffüllens der Analysenseite verschwindet der Verdünnungsfehler.
- Abhängig von der Aufnahmegeschwindigkeit und des Spektrenintervalls sind Messungen im Abstand einiger weniger Sekunden und somit auch schneller Diffusionsprozesse möglich.

Die Ergebnisse der Validierung des neuen Aufbaus zeigen einige nützliche Eigenschaften der *inline*-Messung von Transportphänomenen. Zunächst einmal seien die verbesserten Eigenschaften erwähnt.

Wie der Name der Methode bereits verrät, ist es möglich mittels der Software des UV/Vis-Spektrometers die Messung in Echtzeit zu verfolgen. Ein großer Vorteil, der daraus resultiert, ist, dass bereits während der Messung Störungen, wie beispielsweise Luftblasen, unlösliche Verunreinigungen oder Defekte (Löcher oder Risse) in der Membran auffallen und teils beseitigt werden können. Zudem sind durch die geringen Messzeiten Messintervalle erreichbar, die zeitlich durch händisches Pipettieren nicht zu schaffen sind. Langzeitmessungen über einige Stunden sind ebenso problemlos realisierbar. Entgegen der typischer Weise in der Literatur zur Abbildung der Diffusion der Farbstoffe gezeigten 4–5 Messpunkte^[35,41,75,107], sind mit dem gezeigten Aufbau über 50 Messpunkte mühelos messbar. Problematisch ist der Vergleich mehrerer Membranen. In den bereits genannten Arbeiten wird der Transport stets in Nano- oder Mikromol pro cm² gegen die Zeit in Minuten angegeben. Diese Angabe lässt einen direkten Vergleich der Membranen untereinander jedoch nicht zu, da sich die Flächenangabe auf die Membranfläche und nicht auf die zur Diffusion verfügbare Fläche bezieht. Auch die reale Kanal- respektive Porenanzahl wird stets vernachlässigt. Nur aus dieser und den Kanaldurchmessern lässt sich allerdings die Diffusionsfläche korrekt berechnen, was wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, teils zu erheblichen Schwankungen führen kann. Folglich ist zum Vergleich mehrerer Membranen untereinander zwingend eine Korrektur der Transportmessdaten mit diesen Daten nötig, wie sie zu Beginn dieses Kapitels vorgeschlagen wurde.

Aus den Messungen der polymerfunktionalisierten Membranen lassen sich einige spannende Erkenntnisse zur Abhängigkeit und Modulation des Transports von Ionen entlang eines Konzentrationsgradienten durch eben diese Membranen gewinnen:

- Sowohl PDMAA als auch PMAA zeigen, unabhängig vom pH-Wert der Messlösung, die erwartete Abnahme der Teilchenstromdichte mit der Molmasse des Pfropfpolymers.
- Ebenfalls unabhängig ist die Abnahme der Teilchenstromdichte vom Kanaldurchmesser.
- Ein bevorzugter Transport von MV ist bei PMAA-modifizierten Membranen für beide pH-Werte festzustellen. Bei pH 3 beträgt dieser jedoch nur etwa das Doppelte des NDS-Transports wohingegen er bei pH 7,5 im Mittel dem 6–7-fachen NDS-Transport entspricht.
- Bei pH 7,5 ist zusätzlich eine Reduktion des NDS-Transports auf etwa 50 – 60 % des Wertes verglichen mit pH 3 zu verzeichnen.
- Die Einstellung des pH-Wertes erlaubt es also, eine Modulation des Transportes für geladene Modellfarbstoffe in gewissen Grenzen zu kontrollieren.

Beide Polymere verursachen erwartungsgemäß mit steigender Molmasse eine Reduktion des Transports, da das gequollene Polymer das freie Volumen der Kanäle reduziert. Interessant an dieser Stelle sind die Grenzwerte der Molmasse bei PMAA, ab der sich die Diffusion nicht weiter verändert. Diese ist für beide Kanaldurchmesser quasi identisch, was zu dem Schluss führt, dass die Polymerisation in Lösung in beiden Fällen deutlich schneller abläuft als in den Kanälen. Das ist, bedingt durch die langsame Diffusion entlang des Kanals, zu erwarten. Sehr große Molmassen ändern die Diffusion an dieser Stelle auch nicht signifikant. Dies spricht dafür, dass die Kanäle zwar stark mit Polymer gefüllt sind, jedoch ein Rest an freiem Volumen zurückbleibt, der zur Diffusion zur Verfügung steht.

Entgegen der Erwartungen konnte, eine Bevorzugung des positiv geladenen MVs ebenfalls bei pH 3 beobachtet werden. Auf Grundlage der Titrationskurve von PMAA und den Befunden von Tagliazucchi *et al.*^[126], bezüglich der Verschiebung des pK_s-Wertes innerhalb von Nanoporösen Strukturen, wurde angenommen, dass es bei pH 3 zu einer völligen Neutralisation des Polymers kommt. Wäre dies nicht der Fall, wäre eine Bevorzugung von MV die Konsequenz. Andererseits wäre auch denkbar, dass es zwischen dem neutralen Polymer und dem Farbstoff zu Wechselwirkungen kommt, die einen solchen Effekt ebenfalls erklären könnten. Unter Beachtung der Reduktion des NDS- und Steigerung des MV-

Transports bei pH 7,5, welches sich aus der Aufladung des Pfropfpolymers ergibt, lässt sich folgern, dass es bei pH 3 zu einer deutlichen Neutralisation der PMAA kommt.

8. Zusammenfassung & Ausblick

Moderne Sensoren imitieren Biomembranen mit nanoskaligen (Ionen-)Kanälen. Sie eignen sich sehr gut durch ihre „einfache“ Steuerung des Flusses.^[35,41,75,107,108] Dennoch ist dies in künstlichen Systemen nicht leicht. Kunststoffmembranen lassen sich mit Nanokanälen herstellen und durch Polymere modifizieren.^[36,37,41,43] Solche Modifikationen wurden bisher jedoch nur mit Polymeren untersucht, die zwischen einem hydrophoben und einem hydrophilen Zustand schalten.^[41,43] Nicht untersucht wurden Polymere, die unabhängig von ihrer pH-abhängigen Ladung in beiden Zuständen gequollen vorliegen. Des Weiteren wurden Multikanalmembranen bis dato einzig gegen sich selbst, in unterschiedlichen Modifikationsstufen oder Zuständen verglichen. Ein direkter Vergleich fand stets nur anhand von Einzelkanalmembranen statt. Dieser Vergleich ist durchaus für Multikanalmembranen möglich, wenngleich ein größerer Aufwand betrieben werden muss. Im Gegensatz zu Einzelkanalmembranen sind die Werte der Kanaldurchmesser und Kanaldichten nicht direkt vorgegeben oder aus den IV-Kurven zu berechnen. Um die Vergleichbarkeit der Multikanalmembranen zu bestätigen und auf die Untersuchung des Ionentransports durch Polymermodifizierte Membranen anzuwenden, wurden folgende Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit wissenschaftlich beantwortet:

- Lassen sich Kanaldurchmesser von Membranen mit geringem Aufwand präzise bestimmen, um sie zur Normierung von IV-Kurven und UV-Transportmessungen zu verwenden?
- Lassen sich Kanaldichten der Membranen mit geringem Aufwand präzise bestimmen, um sie zur Normierung der IV-Kurven und UV-Transportmessungen zu verwenden?
- Lässt sich ein CTA durch bekannte Membranfunktionalisierungsmethoden auf deren Oberfläche immobilisieren?
- Lassen sich permanent in Wasser gequollene Polymere wie PMAA und PDMAA mittels des oberflächenimmobilisierten CTA und RAFT-Polymerisation (*grafting-from*-Technik) auf den Membranen synthetisieren?
- Können Langzeit-UV/Vis-Transportmessungen in Echtzeit automatisch gemessen werden?
- Lassen sich IV-Kurven und UV/Vis-Transportmessungen in vergleichbare Größen überführen?
- Lassen sich Abschätzungen hinsichtlich kontrollierter Modulation des Transports von geladenen (Modell-)Stoffen als Funktion der Polymermodifikation, des pH-Wertes und des Kanaldesigns treffen?

Ausgehend davon wurden zunächst die beiden fundamentalen Normierungsparameter, der Kanaldurchmesser (Kapitel 4.1.1) und die Kanaldichte (Kapitel 4.1.2), für die Ausgangsmembranen bestimmt. Sie sind unerlässlich für die spätere Normierung der Messergebnisse. Bereits aus den Ergebnissen der Messungen der Kanaldurchmesser wird schnell deutlich, dass eine Normierung für den Vergleich der Membranen eine absolute Notwendigkeit darstellt, da bereits der Kanaldurchmesser nicht mit ausreichender Genauigkeit reproduziert werden kann und daher immer statistisch erfasst werden sollte. In den vorliegenden Versuchen konnten die erwarteten Durchmesser sowohl von 40 nm als auch von 100 nm nur mit einer Toleranz von etwa 15 nm hergestellt werden. Gleiches gilt für die Kanaldichte der zur Verfügung gestellten Membranen. Hier zeigt sich ebenfalls, dass die bestimmten Werte, besonders im Fall der geringeren Kanaldichten von 10^6 Kanälen pro cm^2 , keine Konstanz besitzen. Dennoch konnte belegt werden, dass die bewährte Methode der Durchmesserbestimmung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sowie die Bestimmung der Kanaldichten aus konfokalmikroskopischen Aufnahmen solide Ergebnisse liefern, die zur Analyse der Kanalgeometrien verwendet werden können.

Die Änderung der chemischen Identität der Membranoberfläche, die mittels XPS-Spektroskopie nachgewiesen wurde, zeigt, dass die Anbindungsstrategie für den CTA und die nachfolgende

Polymerisation auf der Oberfläche funktioniert. Quantitativ lassen sich jedoch keine Aussagen zur Oberflächenmodifizierung treffen, da die Eindringtiefe des Elektronenstrahls während der Messung die Schichtdicke der Funktionalisierung übersteigt.

Die Resultate der Polymerisationen zeigen wiederum eine gute Kontrolle der Molmasse des freien Polymers, obgleich die Werte der Literatur nicht erreicht werden. Parallel ergibt sich aus den Daten eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Polymerisationen, sowohl für PMAA (vergleiche Abbildung 29 und 30), als auch für PDMAA (vergleiche Abbildung 31), die weder vom Kanaldurchmesser noch der Kanaldichte abhängig sind. Die exakte Molmasse des gebundenen Polymers wurde nicht weiter untersucht, da sie nicht trivial zugänglich ist. Diese stand auch nicht im Fokus dieser Arbeit.

Entgegen der Erwartung zeigen die in Kapitel 5 behandelten elektrischen Stromdichten eine signifikante Abhängigkeit von den Kanaldurchmessern. Im Fall von kleinen Durchmessern ist ein deutlicher Anstieg der Messwerte zu beobachten. Grund für dieses Verhalten ist eine membranbedingte Beeinflussung der Transportvorgänge. Dieser Effekt lässt sich auf die vernachlässigte Wechselwirkung der Kanaloberfläche mit der Lösung zurückführen und besitzt eine definierte Reichweite, welche folglich mit steigendem Kanaldurchmesser abnimmt. Aus den hier vorliegenden Daten konnten die Wechselwirkungen nicht näher quantifiziert werden. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf nur Membranen ähnlicher Durchmesser direkt verglichen. Membranen mit deutlich abweichenden Durchmessern wurden nur qualitativ gegeneinander verglichen.

In Kapitel 5.2 konnte beim $M_n 13.000$ -System die nach Brunen *et al.* erwartete Abhängigkeit der elektrischen Stromdichte von der Polymermolmasse nicht beobachtet werden.^[133] Dieses System führte zu keiner Änderung der Membraneigenschaften weder molmassen- noch pH-abhängig. Bedingt durch die kurze Polymerisationszeit und den raschen Verbrauch des Monomers innerhalb der freien Lösung, diffundierte nicht ausreichend viel Monomer während der Polymerisation in die Kanäle hinein. Entsprechend wurde es von Silies *et al.*^[142] für freie radikalische Polymerisationen in mesoporösem Silikat, beschrieben. Daraus folgt, dass eine äußere Modifizierung der Membranoberfläche nicht ausreicht. Im Mindesten muss der Eingangsbereich der Kanäle ebenfalls modifiziert sein. Gegenteilig dazu zeigt die langsamere Polymerisation des $M_n 110.000$ -Systems (Monomer-CTA-Verhältnis von 5000:4) durchaus eine signifikante Änderung. Hier lässt sich die Abhängigkeit von der Polymermolmasse gut für die beiden betrachteten Kanaldurchmesser bei beiden pH-Werten beobachten. Jeweils im Bereich einer Molmasse von rund $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ wurden die minimalen elektrischen Stromdichten erreicht. Der Vergleich der elektrischen Stromdichten bei verschiedenen pH-Werten (Kapitel 5.3) zeigt, dass durch Schaltung des Polymers, in den geladenen Zustand, eine molmassenabhängige Steigerung auftritt. Die Grenze der minimalen Stromdichte wird ebenfalls hin zu höheren Werten verschoben. Diese „Aufkonzentration von Ionen“^[143] durch geladene Polymere wurde bereits von Silies *et al.* für 100 nm große Poren in porösen Silikat Filmen^[143] und Wang *et al.*^[144] im Allgemeinen beschrieben. Auch Nasir *et al.*^[41] beschreiben ein ähnliches Verhalten in PNIPAM modifizierten Multikanalmembranen, die vergleichbare Kanaldurchmesser zu den hier verwendeten genutzt haben. In diesem Fall ist dies jedoch auf verbliebene, freie Carboxygruppen und Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen und PNIPAM zurückzuführen.

Aus den *inline*-Transportmessungen (Kapitel 6) ergibt sich das bereits in den IV-Kurven beobachtete Verhalten, weiter zeigt sich eine Bevorzugung des positiven Ions (MV). Dies kann aus der IV-Messung nicht geschlossen werden, da diese für zylindrische Kanäle nicht zwischen den Ionen beziehungsweise ihrer Flussrichtung differenzieren kann. Auch für den diffusiven Transport wurde ein Minimum der Teilchenstromdichte bei etwa $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ erreicht. Bei diesen Messungen verschiebt sich die Grenze ebenfalls für pH 7,5 hin zu höheren Werten, jedoch nur für das positive Ion. Bemerkenswert dabei ist

nicht nur, dass beide Messmethoden den gleichen Grenzwert zeigen, sondern, dass ebenfalls die gleiche Änderung der Leitfähigkeit respektive Transportgeschwindigkeit auftritt. In beiden Fällen zeigen die niedrigsten Molmassen quasi keine Änderung zwischen pH 3 und pH 7,5. Mit der Molmasse des Polymers steigt die Änderung bis sie beim Grenzwert von etwa $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ ihr Maximum mit dem Faktor 4 erreicht. Da ebenfalls gezeigt wurde, dass höhere Molmassen keinen weiteren Einfluss auf die Transporteigenschaften besitzen, kann hier von einer Diffusionsgrenze ausgegangen werden (Abbildung 72). Die Polymerketten blockieren die Kanäle soweit, dass annähernd keine weitere Diffusion von Monomer in die Kanäle stattfindet. Dass die Debye-Länge bei diesen Salzkonzentrationen und Kanaldimensionen nicht ausreicht, um den Transport einer Ionensorte völlig zu unterdrücken zeigen die messbare elektrische Stromdichte, als auch die Teilchenstromdichte.

Ein direkter Vergleich der Messungen mit einer vorangegangenen Arbeit von Nasir *et al.*^[41] ist erst möglich, wenn die dort angegebenen Messwerte von circa 200 nmol cm^{-2} (MV) und rund 50 nmol cm^{-2} (NDS) mit der Angabe über den Kanaldurchmesser (etwa 45 nm) und die Kanaldichte (etwa $5 \cdot 10^8$ Kanäle pro cm^2) korrigiert wurden. Überschlüssig werden $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (MV) und $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (NDS) bei pH 6,5 erhalten. In der hier vorliegenden Arbeit zeigten vergleichbare Membranen eine rund 4-fach höhere Teilchenstromdichte. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass es durch Akkumulation von Verdünnungsfehlern, Rundungsfehlern und abweichenden Realwerten zu dieser Differenz kommt. Der interessanteste Aspekt ist jedoch, wie sich die beiden Systeme im modifizierten Zustand verhalten. Denn während die PNIPAM-modifizierten Membranen, durch Schaltung des gequollenen in den kollabierten Zustand eine Verdopplung des Transports für beide Farbstoffe zeigen und die Selektivität somit nicht beeinflusst wird, zeigt das PMAA-modifizierte System sowohl eine Steigerung des MV- als auch eine Reduktion des NDS- Transports. Somit ändert sich die Selektivität vom nichtselektiven, neutralen Zustand in den äußerst selektiven, geladenen Zustand, in dem MV 8-mal besser als NDS transportiert wird. PNIPAM kann somit keine Ionen diskriminieren, lediglich der Gesamtfluss wird beeinflusst, während PMAA zwischen „geschlossen“ und für Kationen „geöffnet“ differenziert. Die Anführungszeichen indizieren, dass es sich nicht um einen absolut geschlossenen respektive offenen Zustand, sondern einen reduzierten Transport handelt.

Analog dazu konnten Yameen *et al.*^[145] sowie Guo und Xia *et al.*^[36] für konische PNIPAM-modifizierte Einzelkanalmembranen, unter Verwendung der *grafting-from*- und *grafting-to*-Technik, eine Transportsteigerung um etwa den Faktor 3 zeigen, was der Größenordnung der Schaltung von Multikanalmembranen entspricht.

Bei asymmetrischen Einzelkanalmembranen konnten Hou *et al.*^[146] durch Plasmapolymerisation von Polyacrylsäure zudem zeigen, dass eine Reduktion des Stromflusses unter die Messgrenze möglich ist. Abweichend von den hier gefundenen Ergebnissen für PMAA, zeigen die plasmamodifizierten Membranen eine Blockade im neutralen Zustand. Dieser kann dadurch begründet sein, dass es durch die hohe Verzweigung und Vernetzung der Polymere durch Plasmapolymerisation^[147], bei der Schrumpfung im neutralen Zustand, zu einem Verschluss des Kanals kommt. Oberflächeninitiierte Polymere besitzen nur geringe statistische Verzweigungen, sodass sich die Polymere beim Schrumpfen an die Wand zurückziehen. Erst wenn ihre Länge im gestreckten Zustand größer als der Kanalradius ist, kollabieren sie in die Mitte hinein, da die hydrophoben Wechselwirkungen so maximiert werden.^[126] Yameen *et al.*^[43] konnten in einer weiteren Arbeit zeigen, dass die Modifikation eines konischen Kanals mit einem kationischen Polyelektrolyten (P4VP) bei Schaltung desselben, vom neutralen zum geladenen Zustand, eine Steigerung des Stromflusses auf circa den 8-fachen Wert bewirken kann. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Steigerung auf etwa 3 - 4-fache Werte erreicht. Dies resultiert zum einen aus dem starken

Kollaps der P4VP Schicht und zum anderen aus den Änderungen der Wechselwirkungen zwischen Fluid und Kanaloberfläche durch die hydrophoben P4VP Ketten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich der Transport von geladenen Stoffen (Ionen, Farbstoffen, *et cetera*) in Abhängigkeit vom pH-Wert steuern lässt. Das Polymer selbst führt zu einer Reduktion des Stofftransports und bildet folglich eine kinetische Barriere, deren Einfluss von der Menge des gefropften Polymers abhängt. Die *inline*-Messung erlaubt es zudem, auch geringe Kanaldichten (10^6 Kanäle pro cm^2) zu charakterisieren.

Aus den vielfältigen Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich einige wissenschaftliche Fragen für weitere Arbeiten ableiten. Die abweichenden Ergebnisse der Auswertung der elektrischen Stromdichte und der Teilchenstromdichte deuten darauf hin, dass die Funktionalisierung der Membranen nicht homogen stattfindet. Daraus ergibt sich einerseits die Frage, wie die Verteilung der Modifikation nachgewiesen werden kann, andererseits, wie diese optimiert werden kann. Beispielsweise könnte die Verteilung der PMAA-Modifizierung der Membranen, nach Versalzung des Polymers an der Oberfläche, durch REM-EDX oder TEM-EDX Messungen indirekt nachgewiesen werden. Erste Versuche konnten bislang lediglich an der Oberfläche entsprechendes Metall nachweisen. Alternativ bietet sich der direkte Nachweis mittels Konfokalmikroskopie realer Querschnitte an. Erste Versuche mit Mikrotomschnitten von nachträglich fluoreszenzgefärbten Kanälen waren vielversprechend. Eine direkte Anfärbung des Polymers während der Polymerisation durch ein fluoreszentes Comonomer sollte im Querschnitt zumindest eine grobe Verteilung des Polymers zeigen. So könnte das Polymer zwar nicht quantifiziert, jedoch die Länge der Modifikation entlang des Kanals qualitativ nachgewiesen werden. Ein weiteres Thema ergibt sich aus den ersten Versuchen mit eGFP. Sie zeigten, dass sich Polymere als langkettige Anker für Proteine in den Nanokanälen eignen. Dies kann noch weiter ausgebaut und genutzt werden, zum Beispiel als Grundlage zur Bildung von proteinbasierten Sensoren in stabilen Membranen. Zu klären sind an dieser Stelle die Fragen nach der optimalen Copolymerzusammensetzung, der Immobilisierungseffizienz der Proteine, ihrer Aktivität, Stabilität sowie Lebensdauer. Auch die Frage, ob die hier gefundenen Effekte ein universelles Verhalten beschreiben, ist nicht geklärt. Dies lässt sich durch weitere Untersuchungen mit einem positiv geladenen Pendant zu PMAA untersuchen.

9. Experimenteller Teil

9.1. Reagenzien und Lösungsmittel

Aluminiumoxid neutral	Sigma-Aldrich	-
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	Acros Organics	99 %
4,4'-Azobis-4-cyanopentansäure (ACPS)	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Chloroform	Fisher	Laboratory Reagent Grade
4-Cyano-4-(dithiobenzoyl)pentansäure (CDBP)	ABCR	97 %
4-Cyano-4-(dithiobenzoyl)pentansäure- <i>N</i> -hydroxisuccinimidylester (CDBP-NHS)	Sigma-Aldrich	-
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	Alfa Aesar	99 %
Dichlormethan	Fisher	≥ 99 %
Diethanolamin	Alfa Aesar	99 %
Diethylether	OC	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	Grüssing	99 %
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Sigma-Aldrich	99,9 %
Dinatrium-1,5-naphthalindisulfonat (NDS)	Sigma-Aldrich	95 %
Dinatriumhydrogenphosphat	Roth	≥ 99 %
1,4-Dioxan	Roth	≥ 99,5 %
Enhanced Green Fluorescent Protein (eGFP)	MerckLab @ TU Darmstadt	
Ethanol	Merck Millipore	p.a.
1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC)	Roth	> 99 %
Ethylendiamin (EDA)	ABCR	99 %
Kaliumchlorid	OC	-
Kaliumdihydrogenphosphat	Roth	≥ 99 %
Magnesiumchlorid	Grüssing	99 %
Methacrylsäure (MAA)	Sigma-Aldrich	99 %
Methacrylsäurechlorid	Alfa Aesar	97 %
Methacrylsäure- <i>N</i> -hydroxysuccinimid	Sigma-Aldrich	98 %
Methanol	Roth	≥ 99,9 %
Methylviologendichlorid (MV)	Sigma-Aldrich	98 %
<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid (DMAA)	Sigma-Aldrich	99 %
Natriumchlorid	OC	-
Natriumhydroxid	Grüssing	99 %
<i>N</i> -Hydroxysuccinimid	Alfa Aesar	98 %
Orthophosphorsäure	VWR	85 %
Pentafluorphenol (PFP)	ABCR	99 %
Pyridin	Fisher	Laboratory Reagent Grade
Rhodamin B	Sigma-Aldrich	> 95 %
Salzsäure 1 M	OC	-
Toluol	Sigma-Aldrich	99,9 %

PET-Folien, Ionendichte 10^6 und 10^8 Au-Ionen cm^{-2} , Energie: 11,4 MeV pro Ion, Stärke: 36 μm bereitgestellt durch das GSI (Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH)

Tabelle 6: Zusammensetzung der für IV-Kurven und UV/Vis-Transportmessungen verwendeten Puffer, inklusive der eingestellten pH-Werte und Leitfähigkeiten.

Puffer		pH 3	pH 7,5	pH 10
Kaliumchlorid	[g]	7,44	7,46	3,73
Dinatriumhydrogenphosphat	[g]	-	1,78	-
Kaliumdihydrogenphosphat	[g]	3,4	0,27	-
Diethanolamin	[g]	-	-	9,64
Magnesiumchlorid	[mg]	-	-	93
Volumen	[L]	1	1	0,5
pH		$3,0 \pm 0,04$	$7,5 \pm 0,04$	$10,0 \pm 0,04$
Leitfähigkeit	[mS cm ⁻¹]	$14,1 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,2$

9.2. Verwendete Geräte und Software

UV-Belichtung

Alle verwendeten Ionenspurmembranen wurden vor dem Ätzprozess in einer eigens konstruierten Belichtungskammer mit einer UV-Lampe VL-230.E der Firma VILBER LOURMAT Deutschland GmbH bei einem Emissionsmaximum von 312 nm in einem Abstand von etwa 20 cm bestrahlt.

Strom-Spannungs-Charakterisierung

Die Strom-Spannungs-Charakteristiken wurden mit Hilfe eines Potentiostat Metrohm Autolab PGSTAT302N der Firma Metrohm Autolab B.V. (Niederlande) und der zugehörigen Software NOVA2.1 gemessen. Durch verbinden je einer Goldelektrode mit der Arbeits- und Sensorelektrode beziehungsweise Gegen- und Referenzelektrode wird der nötige Zwei-Elektroden-Aufbau realisiert.

UV/Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Absorptionsspektren wurden zwischen 200 nm und 400 nm bei Raumtemperatur mit einem Cary60 UV-Vis-Spektrometer mit 18-fach Küvettenwechsler von Agilent Technologie, USA in Quarzglasdurchflussküvetten (73.4/Q/10/Z15) von STARNA GmbH, Deutschland aufgenommen. Eine Basislinienkorrektur der entsprechenden Lösungspuffer wurde durchgeführt.

Konfokalmikroskopie (CLSM)

Als Konfokalmikroskop kam das Leica TCS SP8 der Firma Leica Microsystems GmbH unter Einsatz eines 552 nm Lasers und einem Wasserimmersionsobjektiv mit 63-facher Vergrößerung zum Einsatz.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

DMF-System:

Die Messungen wurden bei 25 °C mit einer Flussrate von 1 ml min⁻¹ in DMF, 3 g L⁻¹ Lithiumchlorid enthaltend, als Lösungsmittel durchgeführt. Verwendete Säulen: Vorsäule (GRAM VS) und Säule (GRAM Linear 10 HS), Pumpe (1200 Agilent RID 35 Grad), Lichtbrechungsdetektor (1200 Agilent RID 35 Grad). Kalibration: PMMA Standards (PSS, Mainz, Deutschland).

Wässriges-System:

Die Messungen wurden bei 25 °C mit einer Flussrate von 1 ml min⁻¹ in 0,07 M wässriger Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung als Lösungsmittel bei pH 8 durchgeführt. Verwendete Säulen: Vorsäule (PSS Suprema VS) und Säulen (PSS Suprema HS100, HS1000 und HS10000), Pumpe (1200 Agilent iso.), Lichtbrechungsdetektor (1260 RID). Kalibration: PAA-Na Salz Standards (PSS, Mainz, Deutschland).

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Bilder wurden mit Beschleunigungsspannungen von 15 kV bis 20 kV an einem Philips XL30 FEG Rasterelektronenmikroskop aufgenommen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden als Auftragsmessung im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Hess an der TU Darmstadt durch Herrn Dipl.-Ing. Kopp durchgeführt. Als Spektrometer wurde ein SSX 100 ESCA, von Surface Science Laboratories Inc., verwendet. Die Anregung erfolgte mittels monochromatischer Al-K-Röntgenstrahlung bei einer Energie von 9 kV. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software CASA XPS bearbeitet.

Digitale Datenverwaltung und Analyse

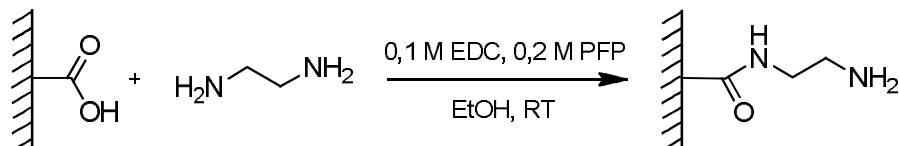
Die Auswertung der Kanaldurchmesser und Kanaldichten wurden mit dem Bildverarbeitungsprogramm *ImageJ* 1.52H 1.8.0_172 von den Wayne Rasband National Institutes of Health, USA durchgeführt. Des Weiteren wurden Microsoft Excel 2013 der Microsoft Corporation, USA und OriginPro 8.6.0 der OriginLab Corporation, USA verwendet um die erhobenen Daten zu verarbeiten und graphisch darzustellen.

9.3. Ätzen der Nanokanäle nach Nguyen^[75]

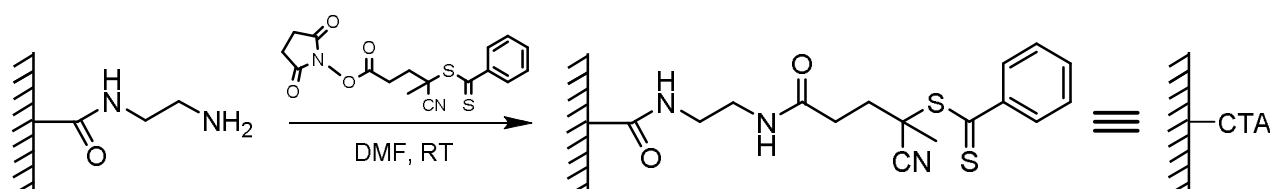
Unter UV-Licht mit einem Emissionsmaximum bei 312 nm werden die Folien beidseitig je 1,5 Stunden sensitiviert. In einem doppelwandigen, beheizbaren 500 mL Becherglas werden 400 mL 2 M respektive 4,5 M Natronlauge, unter Zuhilfenahme eines externen Thermostaten, auf 50 °C temperiert. Nach 10-minütiger Inkubation in DMF werden die trockengetupften, ionenbeschossenen Folien für einen definierten Zeitraum in der Natronlauge geätzt. Die entsprechenden Zeiten können den Kalibriergeraden in Abbildung 21 entnommen werden. Typische Zeiten sind bei 2 M Natronlauge 5 Minuten für 40 nm

und 12,5 Minuten für 100 nm Kanaldurchmesser. Zur Beendigung des Ätzprozesses werden die Membranen in DI-Wasser abgespült und über Nacht in Milliporwasser gelagert.

9.4. Anbindung des CTA an die Oberfläche der Nanokanäle

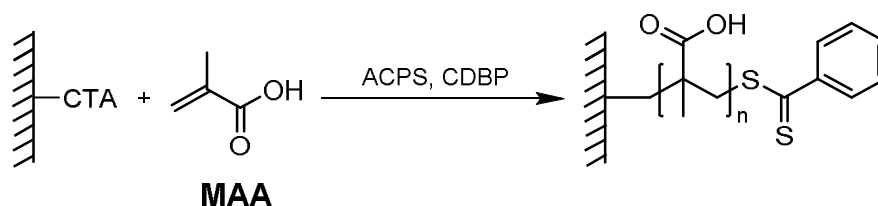


Im ersten Schritt werden die Carboxy-Gruppen nach Ali^[122] in Aminfunktionalitäten überführt. Eine 200 mM Lösung von EDC in absolutiertem Ethanol sowie eine 400 mM Lösung von PFP in absolutiertem Ethanol werden hergestellt und unmittelbar vor der Aktivierung der Membranen vereinigt. Die Membranen werden in diese Lösung 1 Stunde eingetaucht, anschließend kurz mit absolutiertem Ethanol gespült und über Nacht in einer 100 mM Lösung von EDA in absolutiertem Ethanol inkubiert. Abschließend wird erneut mit Ethanol und DI-Wasser gespült.



Im zweiten Schritt wird, angelehnt an Chen^[123], die getrocknete Amin-funktionalisierte Membran über Nacht in eine 100 mM Lösung von CDBP-NHS in absolutiertem DMF getaucht und anschließend mit DMF und DI-Wasser gespült. Bis zur weiteren Verwendung werden die Membranen unter N₂-Atmosphäre im Kühlschrank gelagert.

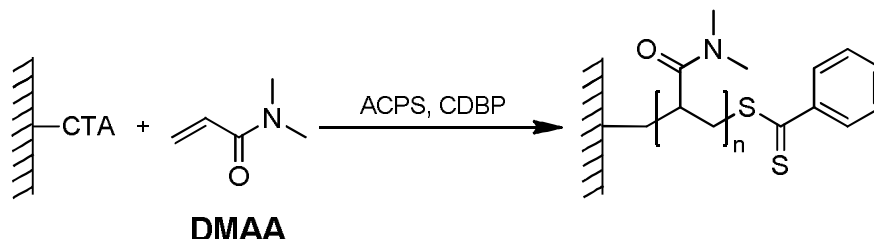
9.5. Polymerisation von Methacrylsäure (MAA) auf PET-Membranen



Ein Schlenkrohr wird mit einem Rührfisch, einem PTFE-Halter und einer CTA-funktionalisierten Membran beladen, mit einem Septum verschlossen und durch 3-maliges Hochvakuum/N₂-Füllen entgast. In einem weiteren Schlenkkolben werden, angelehnt an Pelet *et al.*^[112], eine 2,4M MAA-Lösung, ACPS sowie CDBP vorgelegt, sodass sich ein Verhältnis von 600:1:4 (M_n13.000-System) oder 5000:1:4 (M_n110.000-System) ergibt und 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Als Lösungsmittel werden absolutiertes Methanol, oder ein Gemisch von Wasser (pH 4, mit Salzsäure eingestellt) und 1,4-Dioxan im Verhältnis 4/1 (v/v) verwendet. Im Anschluss wird die Lösung durch 30-minütiges Einleiten von Stickstoff entgast und in das Schlenkrohr mit der Membran überführt, sodass die Membran gänzlich in diese eintaucht. Standardmäßig liegt das Volumen zwischen 24 mL und 30 mL. Das Schlenkrohr wird durch einen

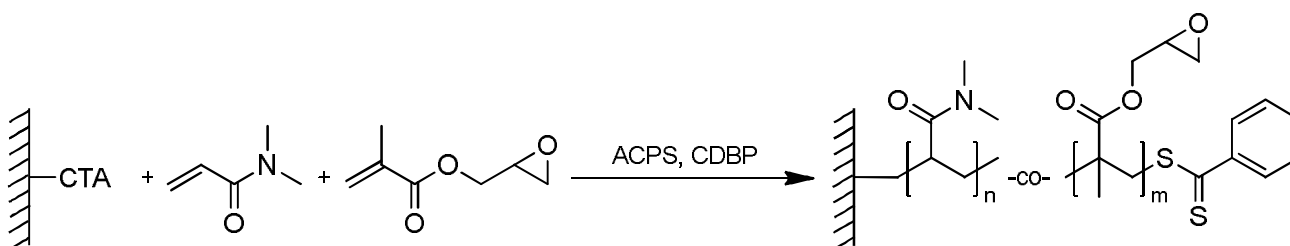
Stopfen im Stickstoffgegenstrom verschlossen und in ein vorgeheiztes Ölbad bei 60 °C gestellt. Zur Beendigung der Polymerisation, nach 12 - 30 Stunden, wird die Membran in eisgekühltes Methanol gelegt und die Polymerlösung, abhängig vom Lösungsmittel, in Diethylether gefällt oder zunächst durch eintauchen in flüssigen Stickstoff die Polymerisation abgebrochen und nach dem Lyophilisieren aus trockenem 1,4-Dioxan, oder Methanol in Diethylether gefällt. Die Membran wird über Nacht mit Wasser extrahiert und das Polymer im Vakuum bei 40 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

9.6. Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) auf PET-Membranen



Ein Schlenkrohr wird mit einem Rührfisch, einem PTFE-Halter und einer CTA-funktionalisierten Membran beladen, mit einem Septum verschlossen und durch 3-maliges Hochvakuum/N₂-Füllen entgast. In einem weiteren Schlenkkolben werden eine 2,4 M DMAA-Lösung in 1,4-Dioxan, ACPS sowie CDBP vorgelegt, sodass sich ein Verhältnis von 500:1:4 (M_n10.000-System) oder 5000:1:4 (M_n100.000-System) ergibt und 5 Minuten mit Stickstoff gespült. Im Anschluss wird die Lösung durch 30-minütiges Einleiten von Stickstoff entgast und in das Schlenkrohr mit der Membran überführt, sodass die Membran gänzlich in diese eintaucht. Typischerweise liegt das Volumen zwischen 24 mL und 30 mL. Das Schlenkrohr wird durch einen Stopfen im Stickstoffgegenstrom verschlossen und in ein vorgeheiztes Ölbad bei 70 °C gestellt. Zur Beendigung der Polymerisation, nach 4 - 12 Stunden, wird die Membran in eisgekühltes Methanol gelegt und die Polymerlösung in Diethylether gefällt. Die Membran wird über Nacht mit Wasser extrahiert und das Polymer im Vakuum bei 40 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

9.7. Copolymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) und Glycidylmethacrylat (GMA) auf PET-Membranen



Die Polymerisation wird, wie im vorigen Abschnitt für DMAA beschrieben, durchgeführt. Es werden 5 mol GMA, bezogen auf die DMAA-Menge zugegeben. Die Gesamtkonzentration der Monomere wird auf die bereits zuvor verwendeten 2,4 M eingestellt. Für das freie Polymer wird wie zuvor beschrieben verfahren, während die Membran über Nacht nicht in Wasser, sondern in trockenem Methanol extrahiert und anschließend trocken unter Stickstoff gelagert wird.

9.8. Anbindung von eGFP an eine P(DMAA-co-GMA) funktionalisierte Membran

Die trockene, mit P(DMAA-co-GMA) funktionalisierte Membran wird in eine Lösung aus $75 \mu\text{g mL}^{-1}$ eGFP in 2 mL eines Gemischs aus 20 mM TRIS-Puffer (pH 7,5) und DMSO (v/v 1/1) in einer verschlossenen Petrischale bei 40 °C in einem Heizschrank über Nacht inkubiert. Anschließend wird die Membran bei 4 °C in 20 mM TRIS-Puffer für 24 Stunden extrahiert. Der Puffer wird während der Extraktion mehrfach getauscht. Die Membran wird bis zur weiteren Verwendung ebenfalls in 20 mM TRIS-Puffer, bei 4 °C gelagert.

9.9. Transportmessung mittels Strom-Spannungs-Kurven

Die Bestimmung des Stromflusses durch die Membran wird, in dem in

Abbildung 11 gezeigten Aufbau, durchgeführt. Die Membran wird zwischen den beiden PTFE-Halbzellen mittels der Rändelschraube dicht fixiert. Beide Halbzellen haben ein Volumen von je $650 \mu\text{L}$ und die zugängliche Messfläche beträgt $0,5 \text{ cm}^2$. Zur Messung werden die beiden Teile der Messzelle nacheinander mit pH 10-, pH 7,5- und pH 3-Puffer gefüllt (vergleiche Tabelle 6), je eine Goldelektrode eingetaucht und anschließend bei jedem der drei pH-Werte gemessen. Nach der Messung werden die Zellen mit DI-Wasser gewaschen.

Die Messung erfolgt mit einer Messgeschwindigkeit von $0,1 \text{ V s}^{-1}$, wobei die angelegte Dreiecksspannung in $0,1 \text{ V}$ Schritten zwischen -2 V und 2 V variiert wird. Jede Messung besteht aus 3,5 Zyklen.

9.10. Transportmessung mittels UV/Vis-Spektroskopie

Der Transport von Farbstoffmolekülen wird in dem modifizierten Aufbau, wie in Abbildung 20 gezeigt, durchgeführt. Die verwendeten PTFE-Halbzellen haben ein Volumen von 5 mL und eine Messfläche von $0,5 \text{ cm}^2$. Eine Durchflussküvette wird mit zwei Schläuchen (PVC, Länge 40 cm, Innendurchmesser 0,44 mm der Firma Cole-Parmer GmbH oder Innendurchmesser 3,175 mm der Firma Spetec GmbH) bestückt, im UV/Vis-Spektrometer platziert und mit der Peristaltikpumpe verbunden. Die Messseite wird mit 5 mL reinem Puffer, bei pH 3, respektive pH 7,5, befüllt und mit einem Deckel verschlossen, durch den der Zulauf und Rücklauf einer Flussküvette geführt sind. Diese wird samt Schläuchen zunächst mit dem zweifachen Volumen an Puffer gespült und anschließend ebenfalls mit Puffer befüllt. Nach dem Start der Peristaltikpumpe, zur fortwährenden Zirkulation der Lösung, wird nach etwa 2 Minuten die Basislinie aufgenommen. Die eigentliche Messung wird gestartet, sobald die 5 mL 10 mM Farbstofflösung von MV beziehungsweise NDS im entsprechenden Puffer in die zweite Halbzelle gegeben wird. Diese wird ebenfalls mit einem Deckel verschlossen, um Verdunstungseffekte zu eliminieren. Beide Zellen werden über die Dauer der Messung mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt.

Für den Fall, dass mehrere Messungen unter Verwendung des Küvettenwechslers durchgeführt werden, sind Aufbau und Ablauf identisch. Die Messung wird bei Zugabe der Farbstofflösung zur ersten Membran gestartet und die weitere Zugabe erfolgt bei allen weiteren Membranen, sobald sich der Küvettenwechsler auf die entsprechende Messposition bewegt.

Vor jeder Messung wird der gesamte Aufbau, inklusive der Membran, gespült. Hierzu werden die Deckel entfernt und mit DI-Wasser abgespült. Die Messkammer wird auf die gleiche Weise gründlich gespült und getrocknet. Die Küvette wird bei Verwendung von Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 0,44 mm zunächst, mittels Peristaltikpumpe, entgegen ihrer eigentlichen Flussrichtung entleert und

anschließend, in gleicher Richtung, mit einem mehrfachen Volumen DI-Wasser gespült und erneut entleert. Bei Verwendung von Schläuchen mit einem Innendurchmesser von 3,175mm wird in Flussrichtung der Küvette mit einem mehrfachen Volumen DI-Wasser gespült.

Zur Umrechnung der gemessenen Extinktionen in Konzentrationen wurden Kalibriergeraden genutzt (Anhang Abbildung 97).

9.11. Konfokalmikroskopie

Die Membranen werden vor der Mikroskopie mindestens 60 Minuten in einer 6 mM ethanolischen Lösung von Rhodamin B inkubiert. Unmittelbar vor der Messung wird die zu messende Membran aus der Lösung entnommen, durch kurzes Eintauchen in DI-Wasser von überschüssiger Farbstofflösung befreit und mittels Deckglases auf einem Objektträger fixiert. Zur Aufnahme der Bilder wird ein Wasserimmersionsobjektiv sowie eine Kombination aus optischer und digitaler Vergrößerung genutzt, um eine Bildfläche von $50 \times 50 \mu\text{m}$ zu erhalten. Die Anregung des Farbstoffs geschieht durch einen 552 nm Laser. Sowohl die Laserenergie, wie auch die Einstellungen des Detektors, werden auf die Probe angepasst um eine möglichst geringe Zahl an Artefakten und Verunreinigungen auf den Bildern zu erhalten. Bei der Aufnahme wird jede Bildzeile aus 8 Aufnahmen gemittelt, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Je nach Kanalanzahl und Probenqualität wird eine Auflösung von 512×512 Pixel, 1024×1024 Pixel, 2048×2048 Pixel gewählt. Pro Folie werden kreuzförmig 5 Punkte der Membran vermessen.

- [1] H. R. Leuchtag, *Voltage-Sensitive Ion Channels: Biophysics of Molecular Excitability*, Springer, Dordrecht, **2008**.
- [2] D. J. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Lehrbuch Der Biochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [3] B. Roux, *Essays In Biochemistry* **2017**, 61, 201–209.
- [4] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, Freeman, New York, **2002**.
- [5] A. J. Storm, J. H. Chen, X. S. Ling, H. W. Zandbergen, C. Dekker, *Nature Materials* **2003**, 2, 537–540.
- [6] P. Apel, *Radiation Measurements* **2001**, 34, 559–566.
- [7] I. Vlassiuk, P. Y. Apel, S. N. Dmitriev, K. Healy, Z. S. Siwy, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, 106, 21039–21044.
- [8] C. Dekker, *nature nanotechnology* **2007**, 2, 209–2015.
- [9] L. D. Menard, J. M. Ramsey, *Nano Letters* **2011**, 11, 512–517.
- [10] R. J. White, E. N. Ervin, T. Yang, X. Chen, S. Daniel, P. S. Cremer, H. S. White, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 11766–11775.
- [11] S. B. Lee, *Science* **2002**, 296, 2198–2200.
- [12] W. Lee, S.-J. Park, *Chemical Reviews* **2014**, 114, 7487–7556.
- [13] T. James, Y. V. Kalinin, C.-C. Chan, J. S. Randhawa, M. Gaevski, D. H. Gracias, *Nano Letters* **2012**, 12, 3437–3442.
- [14] H. He, X. Xu, Y. Jin, *Analytical Chemistry* **2014**, 86, 4815–4821.
- [15] M. Lepoitevin, T. Ma, M. Bechelany, J.-M. Janot, S. Balme, *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, 250, 195–213.
- [16] M. Ajhar, S. Bütehorn, F. Krull, M. Lumey, S. Lyko, F. Salehi, T. Westermann, T. Melin, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 1794–1801.
- [17] K. Ohlrogge, K. Ebert, Eds. , *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **2006**.
- [18] H. Chmiel, Ed. , *Bioprozesstechnik*, Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg, **2011**.
- [19] N. Scharnagl, M. Schossig, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 517–526.
- [20] I. Boussouar, Q. Chen, X. Chen, Y. Zhang, F. Zhang, D. Tian, H. S. White, H. Li, *Analytical Chemistry* **2017**, 89, 1110–1116.
- [21] J. Wang, J. Hou, H. Zhang, Y. Tian, L. Jiang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10, 2033–2039.
- [22] Z. Siwy, L. Trofin, P. Kohli, L. A. Baker, C. Trautmann, C. R. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 5000–5001.
- [23] M. Ali, S. Nasir, P. Ramirez, J. Cervera, S. Mafe, W. Ensinger, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 18234–18242.
- [24] Z. Sun, F. Zhang, X. Zhang, D. Tian, L. Jiang, H. Li, *Chemical Communications* **2015**, 51, 4823–4826.
- [25] M. Ali, P. Ramirez, I. Duznovic, S. Nasir, S. Mafe, W. Ensinger, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, 150, 201–208.
- [26] M. Ali, I. Ahmed, P. Ramirez, S. Nasir, S. Mafe, C. M. Niemeyer, W. Ensinger, *Analytical Chemistry* **2018**, 90, 6820–6826.
- [27] Y. Tian, X. Hou, L. Wen, W. Guo, Y. Song, H. Sun, Y. Wang, L. Jiang, D. Zhu, *Chemical Communications* **2010**, 46, 1682.
- [28] M. Ali, I. Ahmed, P. Ramirez, S. Nasir, C. M. Niemeyer, S. Mafe, W. Ensinger, *Small* **2016**, 12, 2014–2021.
- [29] M. Ali, S. Nasir, P. Ramirez, J. Cervera, S. Mafe, W. Ensinger, *ACS Nano* **2012**, 6, 9247–9257.
- [30] X. Hou, W. Guo, F. Xia, F.-Q. Nie, H. Dong, Y. Tian, L. Wen, L. Wang, L. Cao, Y. Yang, et al., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 7800–7805.

- [31] Q. Liu, K. Xiao, L. Wen, H. Lu, Y. Liu, X.-Y. Kong, G. Xie, Z. Zhang, Z. Bo, L. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11976–11983.
- [32] C. J. Roy, C. Dupont-Gillain, S. Demoustier-Champagne, A. M. Jonas, J. Landoulsi, *Langmuir* **2010**, *26*, 3350–3355.
- [33] J. Song, D. Jańczewski, Y. Guo, J. Xu, G. J. Vancso, *Nanoscale* **2013**, *5*, 11692.
- [34] M. Diefenbach, I. Duznovic, M. Ali, T. Stein, M. Biesalski, W. Ensinger, *J. Membr. Sci.* **2019**, eingereicht am 24.05.2019.
- [35] S. B. Lee, C. R. Martin, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 768–775.
- [36] W. Guo, H. Xia, F. Xia, X. Hou, L. Cao, L. Wang, J. Xue, G. Zhang, Y. Song, D. Zhu, et al., *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 859–864.
- [37] S. Nasir, M. Ali, P. Ramirez, V. Gómez, B. Oschmann, F. Muench, M. N. Tahir, R. Zentel, S. Mafe, W. Ensinger, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 12486–12494.
- [38] S. A. Sukhishvili, S. Granick, *Macromolecules* **2002**, *35*, 301–310.
- [39] Y. Tian, Q. He, Y. Cui, C. Tao, J. Li, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4808–4812.
- [40] M. Borzenkov, G. Chirico, L. D'Alfonso, L. Sironi, M. Collini, E. Cabrini, G. Dacarro, C. Milanese, P. Pallavicini, A. Taglietti, et al., *Langmuir* **2015**, *31*, 8081–8091.
- [41] S. Nasir, M. Ali, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 225502.
- [42] A. Friebe, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, *23*, 10316–10322.
- [43] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Nano Letters* **2009**, *9*, 2788–2793.
- [44] K. Pan, R. Ren, Y. Dan, B. Cao, *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 2047–2053.
- [45] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 127–143.
- [46] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht ; Boston, **1996**.
- [47] W. Schatt, K.-P. Wieters, *Pulvermetallurgie: Technologien Und Werkstoffe*, Springer, Berlin, **2007**.
- [48] M. Tagliazucchi, I. Szleifer, *Chemically Modified Nanopores and Nanochannels*, William Andrew, Kidlington, Oxford; Cambridge, **2017**.
- [49] H. Schnell, *Angewandte Chemie* **1956**, *68*, 633–640.
- [50] Bürkle GmbH, *Chemische Beständigkeit von Kunststoffen*, **2015**.
- [51] J. Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijis, C. L. Moad, G. Moad, et al., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [52] X. Tian, J. Ding, B. Zhang, F. Qiu, X. Zhuang, Y. Chen, *Polymers* **2018**, *10*, 318.
- [53] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2006**, *59*, 669.
- [54] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 1402–1472.
- [55] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2012**, *65*, 985.
- [56] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379–410.
- [57] Z.-Q. Jiang, S.-Q. Zhao, Y.-X. Su, N. Liu, Z.-Q. Wu, *Macromolecules* **2018**, *51*, 737–745.
- [58] N. J. Warren, S. P. Armes, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 10174–10185.
- [59] M. J. Derry, L. A. Fielding, S. P. Armes, *Progress in Polymer Science* **2016**, *52*, 1–18.
- [60] A. Tochwin, A. El-Betany, H. Tai, K. Chan, C. Blackburn, W. Wang, *Polymers* **2017**, *9*, 443.
- [61] L. Chen, Y. Li, S. Yue, J. Ling, X. Ni, Z. Shen, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9598–9606.
- [62] K. Ohno, Y. Ma, Y. Huang, C. Mori, Y. Yahata, Y. Tsujii, T. Maschmeyer, J. Moraes, S. Perrier, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8944–8953.
- [63] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 1105–1318.
- [64] J. Moehrke, P. Vana, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2017**, *218*, 1600506.
- [65] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [66] G. M. Comstock, R. L. Fleischer, W. R. Giard, H. R. Hart, Jr., G. E. Nichols, P. B. Price, *Science* **1970**, *172*, 154–157.
- [67] Y. Zhang, X.-Y. Kong, L. Gao, Y. Tian, L. Wen, L. Jiang, *Materials* **2015**, *8*, 6277–6308.
- [68] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker, *Journal of Applied Physics* **1965**, *36*, 3645–3652.
- [69] U. H. Hossain, W. Ensinger, *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *119*, 132–138.
- [70] R. Spohr, *Radiation Measurements* **2008**, *43*, S560–S570.
- [71] X. Hou, H. Zhang, L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5296–5307.

- [72] M. Ali, Functionalization and Application of Ion Track-Etched Nanochannels in Polymer Membranes, TU Darmstadt, **2009**.
- [73] B. Sartowska, W. Starosta, P. Apel, O. Orelvitch, I. Blonskaya, *Acta Physica Polonica A* **2013**, 123, 819–821.
- [74] Y. Sun, A. G. Chmielewski, Eds., *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing*, Institute Of Nuclear Chemistry And Technology, Warszawa, **2017**.
- [75] Q. H. Nguyen, M. Ali, V. Bayer, R. Neumann, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2010**, 21, 365701.
- [76] P. Y. Apel, Yu. E. Korchev, Z. Siwy, R. Spohr, M. Yoshida, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2001**, 184, 337–346.
- [77] B. Schiedt, Characterization and Application of Ion Track-Etched Nanopores, Ruprecht-Karls-Universität, **2007**.
- [78] M. Fantin, A. A. Isse, A. Venzo, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 7216–7219.
- [79] L. Wang, B. C. Benicewicz, *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 173–176.
- [80] Z. Qu, H. Xu, H. Gu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 14537–14551.
- [81] A. Veloso, W. García, A. Agirre, N. Ballard, F. Ruipérez, J. C. de la Cal, J. M. Asua, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 5437–5450.
- [82] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, **n.d.**, 935.
- [83]) Y. K. Chong, J. Krstina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, 36, 2256–2272.
- [84] J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, S. H. Thang, **2003**, 36, 11.
- [85] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 5437–5527.
- [86] Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2001**, 34, 8872–8878.
- [87] M. H. Stenzel, L. Zhang, W. T. S. Huck, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, 1121–1126.
- [88] J. Tom, R. Brilmayer, J. Schmidt, A. Andrieu-Brunsen, *Polymers* **2017**, 9, 539.
- [89] M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, 41, 8584–8591.
- [90] C. Barner-Kowollik, S. Perrier, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, 5715–5723.
- [91] Q. Li, K. Yang, Y. Liang, B. Jiang, J. Liu, L. Zhang, Z. Liang, Y. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, 21954–21960.
- [92] S. Demirci, S. Kinali-Demirci, S. Jiang, *Chemical Communications* **2017**, 53, 3713–3716.
- [93] G. Xu, X. Liu, P. Liu, D. Pranantyo, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, *Langmuir* **2017**, 33, 6925–6936.
- [94] P. J. Roth, K. T. Wiss, R. Zentel, P. Theato, *Macromolecules* **2008**, 41, 8513–8519.
- [95] K. T. Wiss, P. Theato, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 4758–4767.
- [96] T. W. Cornelius, B. Schiedt, D. Severin, G. Pépy, M. Toulemonde, P. Y. Apel, P. Boesecke, C. Trautmann, *Nanotechnology* **2010**, 21, 155702.
- [97] A. C. Reimschuessel, *Journal of Chemical Education* **1972**, 49, A413.
- [98] O. Cuscito, M.-C. Clochard, S. Esnouf, N. Betz, D. Lairez, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2007**, 265, 309–313.
- [99] A. Nwaneshiudu, C. Kuschal, F. H. Sakamoto, R. Rox Anderson, K. Schwarzenberger, R. C. Young, *Journal of Investigative Dermatology* **2012**, 132, 1–5.
- [100] P. Kilz, *Polym. Sci. Mat. Eng.* **1997**, 77, 56.
- [101] V. Smuleac, D. A. Butterfield, D. Bhattacharyya, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 2762–2771.
- [102] R. Xie, L. Chu, W. Chen, W. Xiao, H. Wang, J. Qu, *Journal of Membrane Science* **2005**, 258, 157–166.
- [103] D. Lee, A. J. Nolte, A. L. Kunz, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8521–8529.
- [104] Q. H. Nguyen, (Bio)Molecular Transport and Recognition in Heavy Ion Track-Etched Polymeric Nanopores, TU Darmstadt, **2013**.

- [105] G. Pérez-Mitta, A. G. Albesa, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, O. Azzaroni, *Chemical Science* **2017**, 8, 890–913.
- [106] K. B. Jirage, *Science* **1997**, 278, 655–658.
- [107] M. Ali, S. Nasir, P. Ramirez, I. Ahmed, Q. H. Nguyen, L. Fruk, S. Mafe, W. Ensinger, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 390–396.
- [108] Q. H. Nguyen, M. Ali, S. Nasir, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2015**, 26, 485502.
- [109] J. Zhang, P. R. Unwin, R. M. Lahtinen, D. J. Schiffrin, K. Kontturi, *Chemical Communications* **2001**, 1818–1819.
- [110] H. Uedaira, **1972**.
- [111] S. K. Dalvie, R. E. Baltus, *Journal of Membrane Science* **1992**, 71, 247–255.
- [112] J. M. Pelet, D. Putnam, *Macromolecules* **2009**, 42, 1494–1499.
- [113] M. Biesalski, D. Johannsmann, J. Rühe, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 117, 4988–4994.
- [114] R. Konradi, J. Rühe, *Macromolecules* **2005**, 38, 6140–6151.
- [115] D. H. Nguyen, RAFT-Polymerisation an Oberflächen, Georg-August-Universität, **2007**.
- [116] A. Dix, Entwicklung Neuartiger Polymermaterialien Auf Der Basis von PMMA/Poly(Alkylacrylat) Blockcopolymeren, Martin-Luther-Universität, **2007**.
- [117] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 5347–5393.
- [118] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, **1999**.
- [119] S. P. Vernekar, N. D. Ghatge, P. P. Wadgaonkar, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1988**, 26, 953–958.
- [120] G. Liu, G. Shi, H. Sheng, Y. Jiang, H. Liang, S. Liu, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 8686–8691.
- [121] J. Xu, L. Tao, C. Boyer, A. B. Lowe, T. P. Davis, *Macromolecules* **2011**, 44, 299–312.
- [122] M. Ali, V. Bayer, B. Schiedt, R. Neumann, W. Ensinger, *Nanotechnology* **2008**, 19, 485711.
- [123] G. Chen, B. Ma, Y. Wang, R. Xie, C. Li, K. Dou, S. Gong, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9, 41700–41711.
- [124] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie, **1992**.
- [125] E. V. Piletska, A. R. Guerreiro, M. Romero-Guerra, I. Chianella, A. P. F. Turner, S. A. Piletsky, *Analytica Chimica Acta* **2008**, 607, 54–60.
- [126] M. Tagliazucchi, O. Azzaroni, I. Szleifer, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 12404–12411.
- [127] T. Krappitz, P. Feibusch, C. Aroonsirichock, V. P. Hoven, P. Theato, *Macromolecules* **2017**, 50, 1415–1421.
- [128] I. A. Saeed, S. S. Ashraf, *International Journal of Biological Macromolecules* **2009**, 45, 236–241.
- [129] J. N. Abelson, M. I. Simon, A. M. Pyle, G. L. Verdine, S. P. Colowick, N. O. Kaplan, *METHODS IN ENZYMOLOGY*, Academic Press, San Diego, **2014**.
- [130] M. Chander, R. Kumar, S. Kumar, N. Kumar, S. K. Chakarvarti, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2018**, 13, 13–21.
- [131] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, K. Voss, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208, 143–148.
- [132] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [133] A. Andrieu-Brunsen, S. Micoureau, M. Tagliazucchi, I. Szleifer, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 808–821.
- [134] J. D. Jeyaprasanth, S. Samuel, R. Dhamodharan, J. Rühe, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 277–281.
- [135] M. Biesalski, Terminal an Festkörperoberflächen gebundene Polyelektrolytbürsten: Synthese und Quellungsverhalten, **1999**.
- [136] Z. Zhang, M. R. Tomlinson, R. Golestanian, M. Geoghegan, *Nanotechnology* **2008**, 19, 035505.
- [137] B. Yameen, M. Ali, M. Álvarez, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Polym. Chem.* **2010**, 1, 183–192.

-
- [138] S. B. Lee, C. R. Martin, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3236–3244.
- [139] X. Yang, C. Liu, Y. Li, F. Marchesoni, P. Hänggi, H. P. Zhang, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2017**, *114*, 9564–9569.
- [140] M. Tagliazucchi, I. Szleifer, in *Chemically Modified Nanopores and Nanochannels*, Elsevier, **2017**, pp. 131–203.
- [141] M. Stanzel, R. Brilmayer, M. Langhans, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *282*, 29–37.
- [142] L. Silies, H. Didzoleit, C. Hess, B. Stühn, A. Andrieu-Brunsen, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 1971–1981.
- [143] L. Silies, A. Andrieu-Brunsen, *Langmuir* **2018**, *34*, 807–816.
- [144] C. Wang, J. Xu, H. Chen, X. Xia, *Science China Chemistry* **2012**, *55*, 453–468.
- [145] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Small* **2009**, *5*, 1287–1291.
- [146] X. Hou, Y. Liu, H. Dong, F. Yang, L. Li, L. Jiang, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2440–2443.
- [147] M. Shen, A. T. Bell, *Plasma Polymerization*, American Chemical Society, WASHINGTON, D. C., **1979**.

Summary and Outlook

Modern sensors imitate bio membranes with nanoscale (ion-)channels. They are very well suited due to their "simple" flow control.^[35,41,75,107,108] However, this is not easy in artificial systems. Plastic membranes can be produced with nano-channels and modified with polymers.^[36,37,41,43] However, such modifications have only been investigated with polymers that switch between a hydrophobic and a hydrophilic state so far.^[41,43] Polymers that are swollen in both states independently of their pH-dependent charge have not been investigated. In addition, multichannel membranes have so far been compared only against themselves, in different modification levels or states. A direct comparison always only took place on the basis of single channel membranes. This comparison is certainly possible for multichannel membranes, although a greater effort has to be made. In contrast to single channel membranes, the values of the channel diameters and channel densities are not given directly or can't be calculated from the IV curves. In order to confirm the comparability of the multi-channel membranes and to apply it to the investigation of ion transport through polymer-modified membranes, the following questions were answered scientifically within the scope of this work:

- Can channel diameters of membranes be precisely determined with little effort in order to use them for the standardization of IV curves and UV transport measurements?
- Can channel densities of membranes be determined precisely with little effort in order to use them for the standardization of IV curves and UV transport measurements?
- Can a CTA be immobilized on a membrane surface by known membrane functionalization methods?
- Can permanently water-swollen polymers such as PMAA and PDMAA be synthesized on the membranes using surface immobilized CTA and RAFT polymerization (grafting-from technique)?
- Can long-term UV/Vis transport measurements be measured automatically in real time?
- Can IV curves and UV/Vis transport measurements be converted to comparable values?
- Can estimations be made regarding controlled modulation of the transport of charged (model-)substances as a function of polymer modification, pH and channel design?

Based on this, the two fundamental normalization parameters, the channel diameter (Chapter 4.1.1) and the channel density (Chapter 4.1.2), were determined for the original membranes. They are essential for the subsequent standardization of the measurement results. Just by examining the results from the measurements of the channel diameters, it quickly becomes clear that normalization is an absolute necessity for the comparison of the membranes, since the channel diameter cannot be reproduced with sufficient accuracy and should therefore always be recorded statistically. In the present experiments, the expected diameters of both 40 nm and 100 nm could only be produced with a tolerance of about 15 nm. The same applies to the channel density of the provided membranes. It is also apparent that the determined values, especially in the case of the lower channel densities of 10^6 channels per cm^2 , are not constant. Nevertheless, it could be shown that the proven method of diameter determination using scanning electron microscopy and the determination of channel densities from confocal microscopic images provide solid results that can be used for the analysis of channel geometries.

The change in the chemical identity of the membrane surface, which was detected by XPS spectroscopy, shows that the linking strategy for the CTA and subsequent polymerization on the surface works. However, no quantitative statements can be made about the surface modification, since the penetration depth of the electron beam during the measurement exceeds the layer thickness of the functionalization.

The results of the polymerization show a good control of the molecular weight of the free polymer, although the values of the literature cannot be reached. At the same time, the data show very good

reproducibility of the polymerizations, both for PMAA (see Figures 29 and 30) and for PDMAA (see Figure 31), which depend neither on the channel diameter nor on the channel density. The exact molecular weight of the surface-bound polymer was not further investigated as it is not trivially accessible. This was also not the focus of this work.

Contrary to expectations, the electrical current densities discussed in chapter 5 show a significant dependence on the channel diameters. In the case of small diameters, a significant increase in the measured values can be observed. The reason for this behavior is a membrane-induced influence on the transport processes. This effect can be attributed to the neglected interaction of the channel surface with the solution and has a defined range, which consequently decreases with increasing channel diameter. The interactions could not be quantified from the data available here. For this reason, only membranes of similar diameters were directly compared in this work. Membranes with significantly different diameters were only compared qualitatively against each other.

In chapter 5.2, the dependence of the electrical current density on the polymer molar mass expected according to Brunsen et al. could not be observed in the M_n 13.000-system.^[133] This system did not lead to any change in the membrane properties, neither molar mass nor pH dependent. Due to the short polymerization time and the rapid consumption of the monomer within the free solution, not enough monomer diffused into the channels during polymerization. Accordingly, this was described by Silies et al.^[142] for free radical polymerization in mesoporous silicate. It follows that an external modification of the membrane surface is not sufficient. At least the entrance area of the channels has to be modified. In contrast, the slower polymerization of the M_n 110.000-system (monomer CTA ratio of 5000:4) shows a significant change. Here the dependence on the polymer molar mass can be readily observed for the two channel diameters at both pH values. The minimum electrical current densities were achieved in each case in the range of a molecular weight of about 30,000 g mol⁻¹. The comparison of the electrical current densities at different pH values (Chapter 5.3) shows that an increase dependent on molecular weight occurs by switching the polymer into the charged state. The limit of the minimum current density is also shifted towards higher values. This "concentration of ions"^[143] by charged polymers has already been described by Silies et al. for 100 nm pores in porous silicate films^[143] and Wang et al.^[144] in general. Nasir et al.^[41] also describe a similar behavior in PNIPAM modified multichannel membranes, which have used comparable channel diameters to those used in this work. However, in this case, this is due to remaining free carboxy groups and interactions between the dyes and PNIPAM.

The inline transport measurements (Chapter 6) show the behavior already observed in the IV curves, and a preference for the positive ion (MV). This cannot be inferred from the IV measurement, since it cannot differentiate between the ions or their flow direction for cylindrical channels. the same can be observed for diffusive transport, where a minimum particle current density was reached at about 30,000 g mol⁻¹. These measurements also show a shift of the limit for pH 7.5 towards higher values, but only for the positive ion. It is not only remarkable that both measurement methods show the same limit value, but also that the same change in conductivity or transport velocity occurs. In both cases, the lowest molecular masses show virtually no change between pH 3 and pH 7.5. With the molecular mass of the polymer, the change increases until it reaches its maximum with a factor of 4 at the limit value of about 30,000 g mol⁻¹. Since it was also shown that higher molecular weights have no further influence on the transport properties, a diffusion limit can be assumed here (Figure 72). The polymer chains block the channels to such an extent that almost no further diffusion of monomer into the channels takes place. The measurable electrical current density as well as the particle current density show that the Debye length at these salt concentrations and channel dimensions is not sufficient to completely suppress the transport of an ion species.

A direct comparison of the measurements with a previous work by Nasir et al.^[41] is only possible if the measured values of about 200 nmol cm^{-2} (MV) and about 50 nmol cm^{-2} (NDS) given there have been corrected by the stating channel diameter (about 45 nm) and the channel density (about $5 \cdot 10^8$ channels per cm^2). Approximately $2.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (MV) and $0.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (NDS) are obtained at pH 6.5. In the present work, comparable membranes showed a 4 times higher particle current density. However, it cannot be excluded that accumulation of dilution errors, rounding errors and deviating real values may lead to this difference. The most interesting aspect, however, is how the two systems behave in the modified state. The PNIPAM-modified membranes show a doubling of the transport for both dyes by switching from the swollen into the collapsed state and thus the selectivity is not influenced. In contrast the PMAA-modified system shows both an increase of the MV- and a reduction of the NDS-transport. Thus, the selectivity changes from the non-selective, neutral state to the highly selective, charged state in which MV is transported 8 times better than NDS. PNIPAM cannot discriminate against ions, only the total flow is affected, while PMAA differentiates between "closed" and "open" for cations. The quotation marks indicate that this is not an absolutely closed or open state, but a reduced transport.

Similarly, Yameen et al.^[145] as well as Guo and Xia et al.^[36] were able to show a transport increase of about the factor 3 for conical PNIPAM-modified single channel membranes, using the grafting-from- and grafting-to technique, which corresponds to the order of magnitude of the change of multi-channel membranes.

In asymmetric single channel membranes, Hou et al.^[146] were also able to reduce the current flow below the measurement limit by plasma polymerization of polyacrylic acid. Contrary to the results found here for PMAA, the plasma-modified membranes show a blockade in the neutral state. This may be due to the fact that the high branching and cross-linking of the polymers by plasma polymerization^[147] leads to a closure of the channel during shrinkage in the neutral state. Surface-initiated polymers have only minor statistical branching so that the polymers retreat to the wall as they shrink. They collapse into the middle only when their length in the stretched state is greater than the channel radius, since the hydrophobic interactions are thereby maximized.^[126] Yameen et al.^[43] were able to show an approximately 8-fold increase in the current flow when switching a conical channel modified with a cationic polyelectrolyte (P4VP) from the neutral to the charged state. In the present work, an increase to about 3 to 4-fold values were achieved. These results on the one hand due to the strong collapse of the P4VP layer and from the changes of the interactions between fluid and channel surface by the hydrophobic P4VP chains on the other hand.

In summary, it can be said that the transport of charged substances (ions, dyes, *et cetera*) can be controlled depending on the pH value. The polymer itself leads to a reduction of the mass transport and consequently forms a kinetic barrier, the influence of which depends on the amount of the grafted polymer. The inline measurement also allows the characterization of low channel densities (10^6 channels per cm^2).

From the manifold results of this work, some scientific questions can be derived for further work. The deviating results of the evaluation of the electric current density and the particle current density indicate that the functionalization of the membranes does not take place homogeneously. This raises the question of how the distribution of the modification can be proven and how it can be optimized. For example, the distribution of the PMAA modification of the membranes could be indirectly detected by REM-EDX or TEM-EDX measurements after salination of the polymer on the surface. So far initial tests have so far only been able to detect corresponding metal on the surface. Alternatively, direct detection by confocal microscopy of real cross-sections is possible. First experiments with microtome sections of subsequently fluorescence stained channels were promising. A direct staining of the polymer during polymerization

by a fluorescent comonomer should show at least a coarse distribution of the polymer in the cross section. Thus, the molecular mass of the polymer could not be quantified, but the length of the modification along the channel could be qualitatively proven. A further topic arises from the first experiments with eGFP. They showed that polymers are suitable as long-chain anchors for proteins in the nano-channels. This can be further expanded and used, for example as a basis for the development of protein-based sensors in stable membranes. At this point, the questions regarding the optimal copolymer composition, the immobilization efficiency of the proteins, their activity, stability and lifespan need to be clarified. The question as to whether the effects found here describe universal behavior has also not been answered. This can be investigated by further investigations with a positively charged counterpart to PMAA.

1. Kanaldurchmesser

Bestimmung der Ätzraten für PET in Natronlauge.

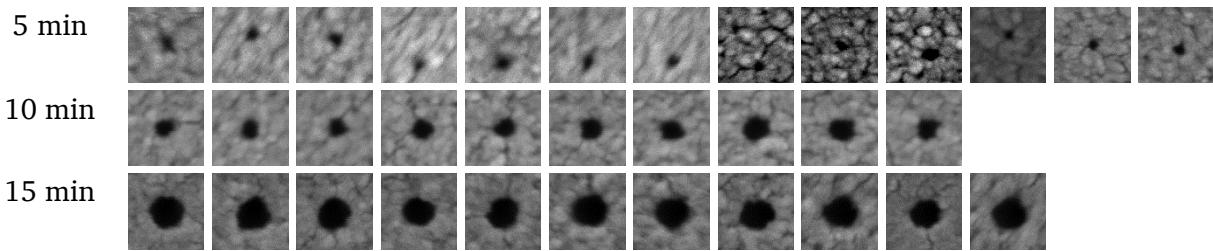


Abbildung 82: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle aus 2 M Natronlauge bei 50 °C (Kantenlänge der Bilder: 275 nm).

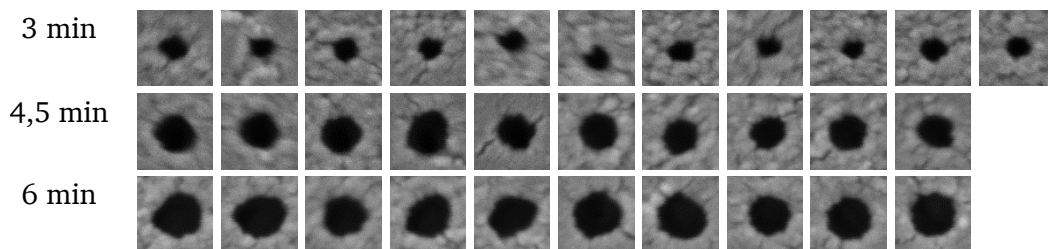


Abbildung 83: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle aus 4,5 M Natronlauge bei 50 °C (Kantenlänge der Bilder: 275 nm).

Abhängigkeit des berechneten mittleren Kanaldurchmessern von der Anzahl der vermessenen Kanäle.

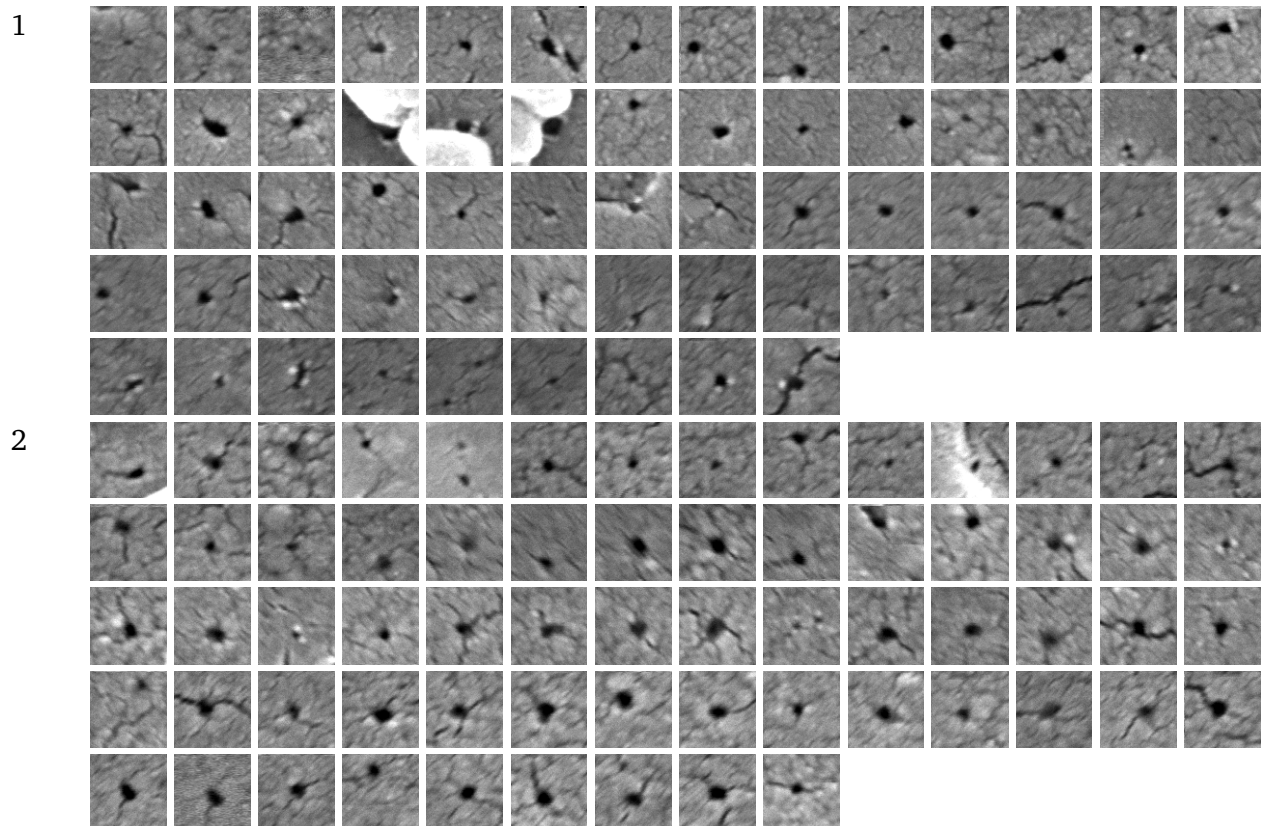
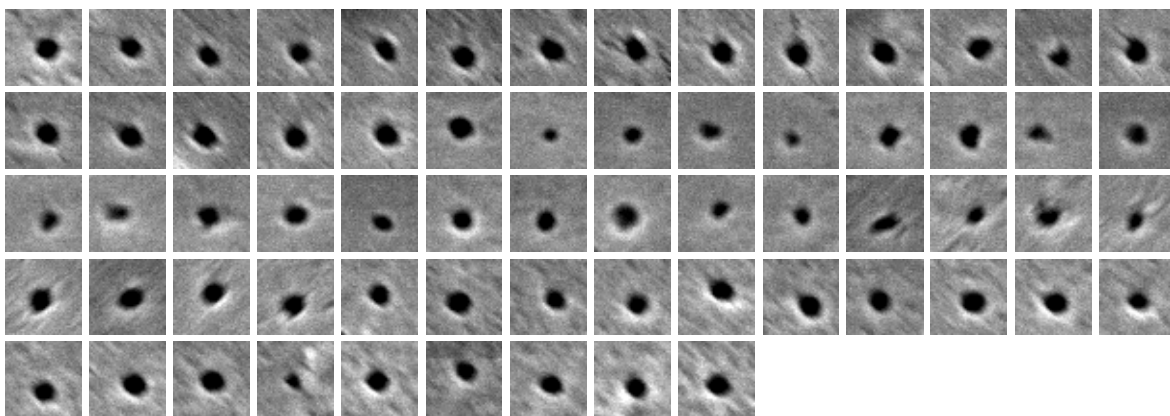


Abbildung 84: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle für 2 Membranen mit 10^6 Kanälen pro cm^2 und einem Solldurchmesser von 40 nm (Kantenlänge der Bilder: 275 nm).

1



2

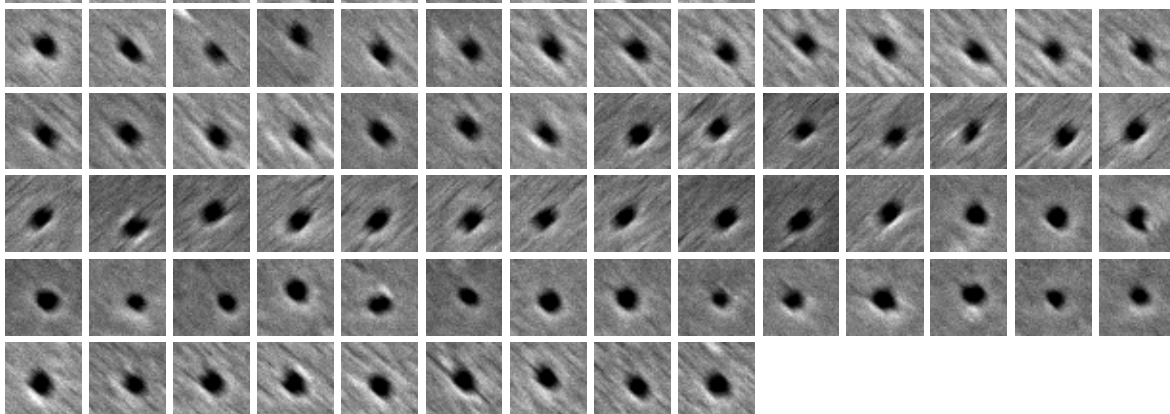
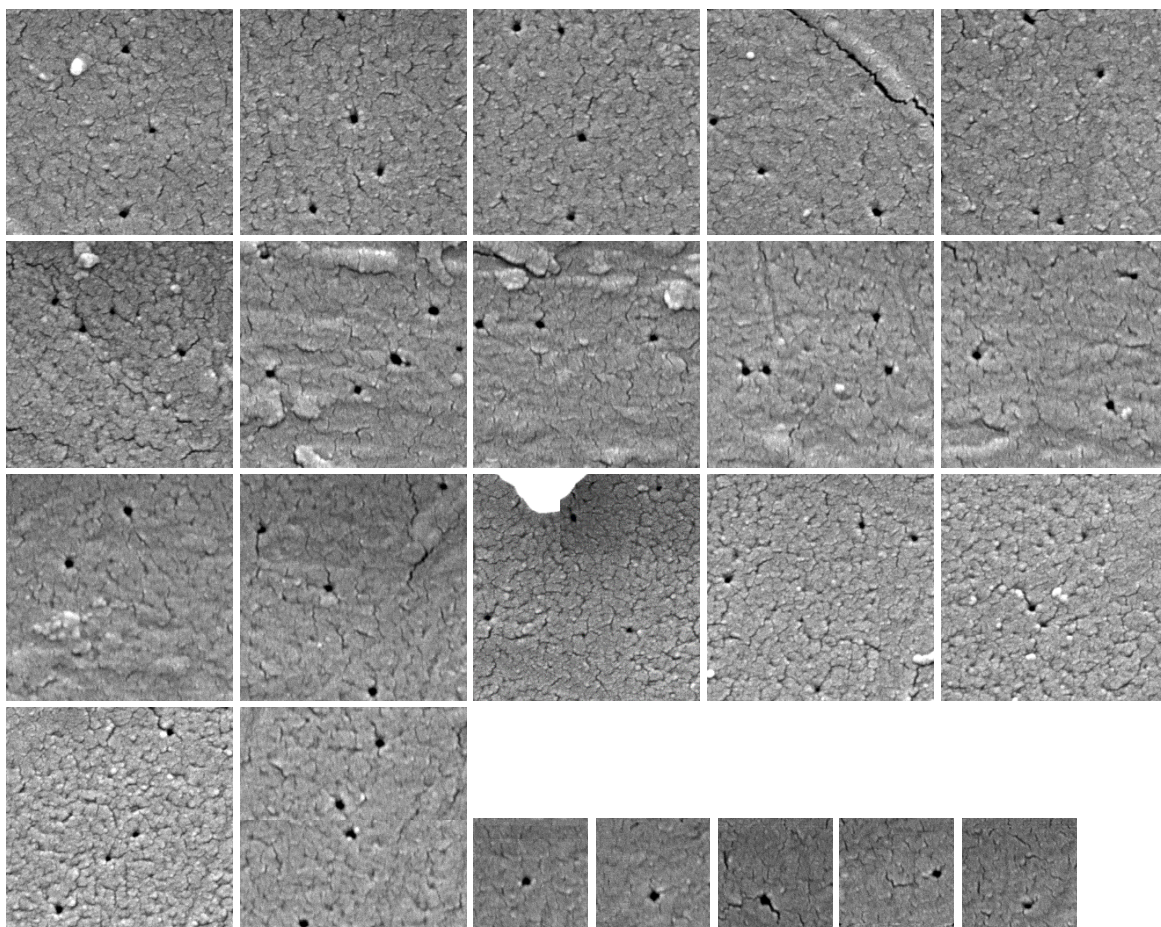


Abbildung 85: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle für 2 Membranen mit 10^6 Kanälen pro cm^2 und einem Solldurchmesser von 100 nm (Kantenlänge der Bilder: 275 nm).

1



2

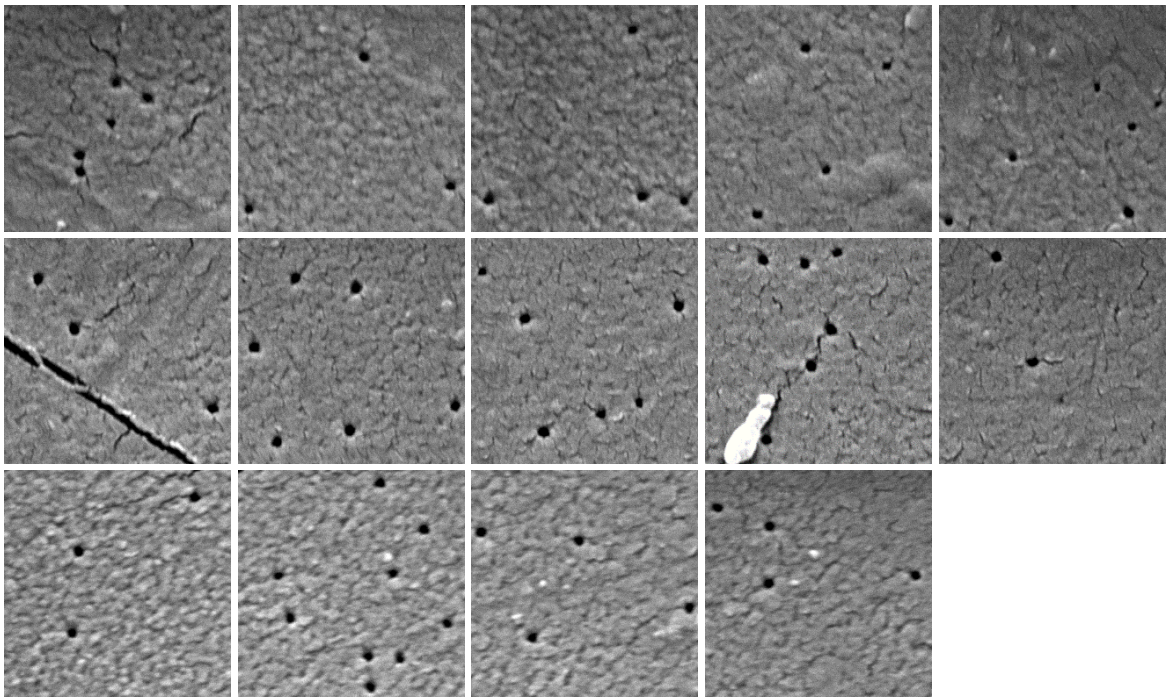
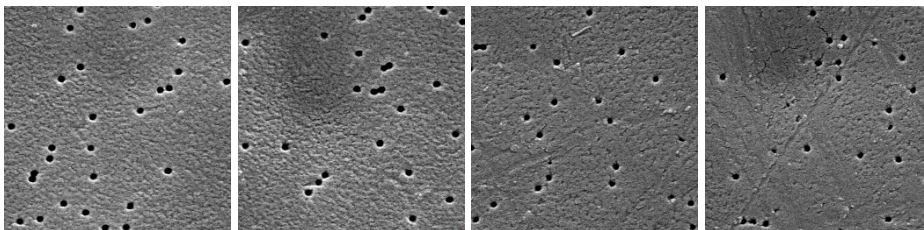


Abbildung 86: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle für 2 Membranen mit 10^8 Kanälen pro cm^2 und einem Solldurchmesser von 40 nm (Kantenlänge der Bilder: 685 nm (kleine Bilder); 1370 nm (große Bilder)).

1



2

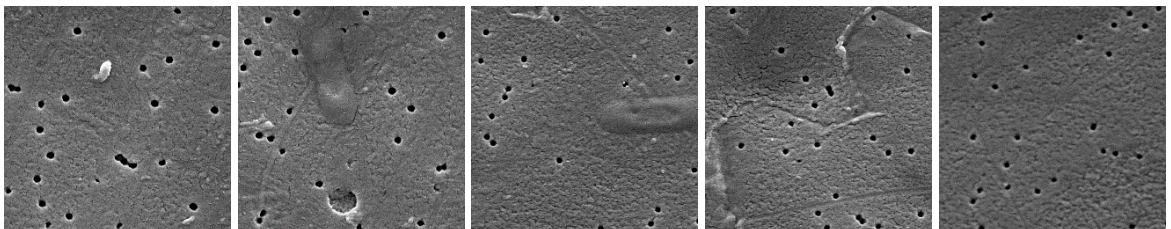
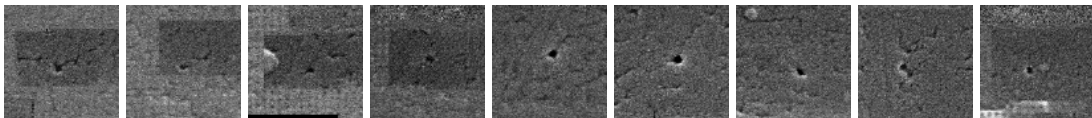


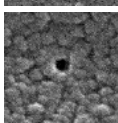
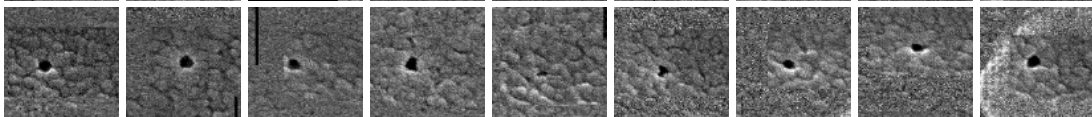
Abbildung 87: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle für 2 Membranen mit 10^8 Kanälen pro cm^2 und einem Solldurchmesser von 100 nm (Kantenlänge der Bilder: 4000 nm).

Vergleich der Kanaldurchmesser.

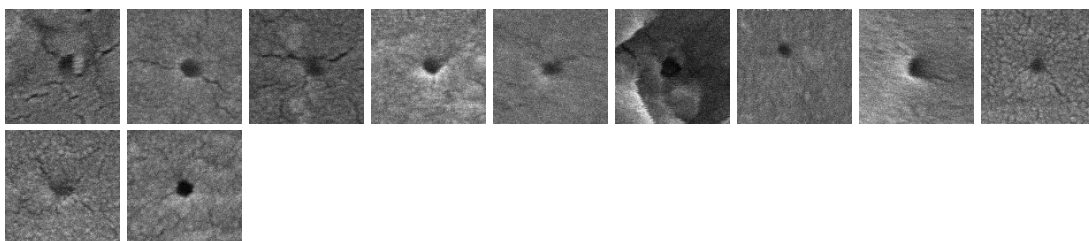
1



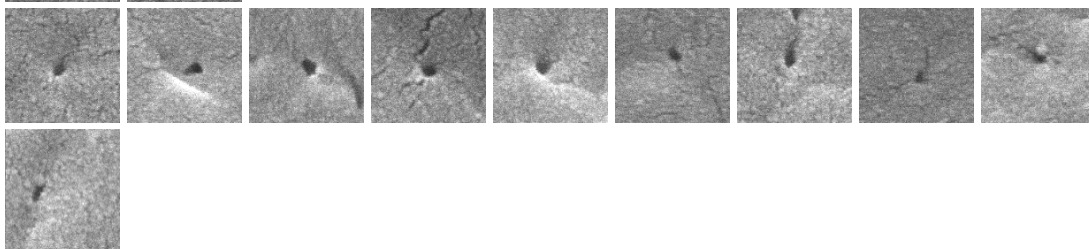
2



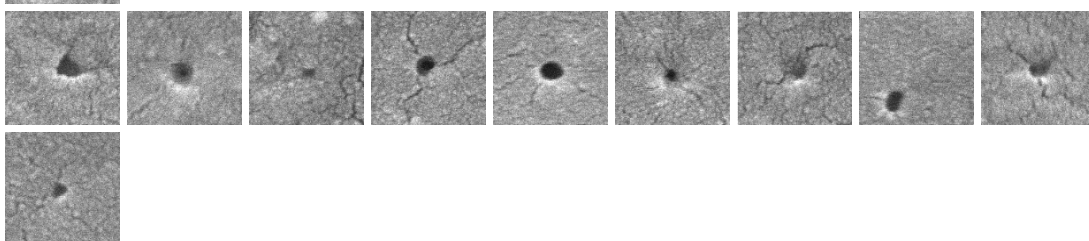
3



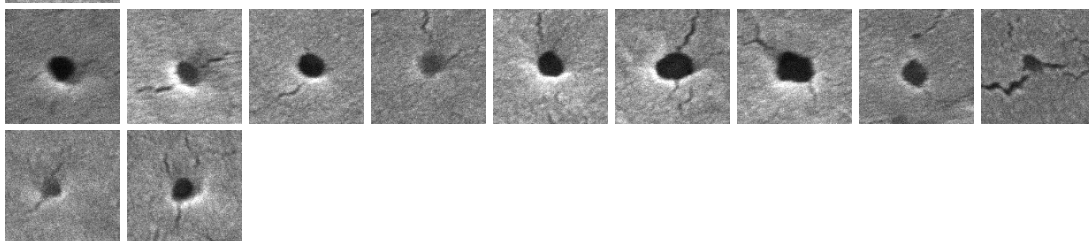
4



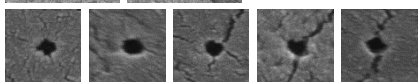
5



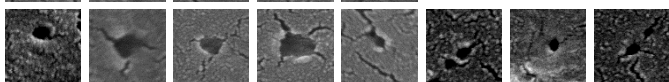
6



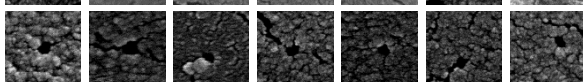
7



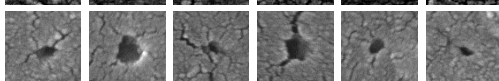
8



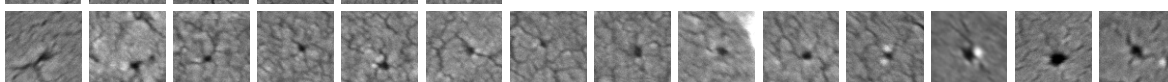
9



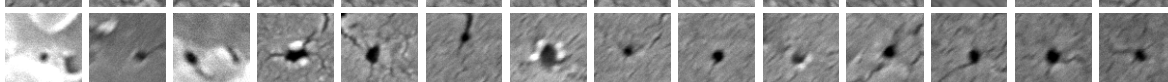
10



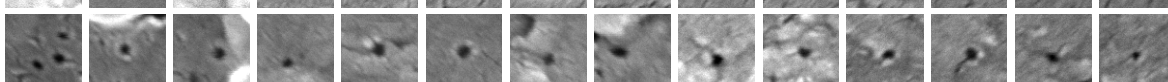
11



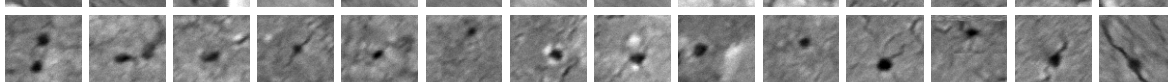
12



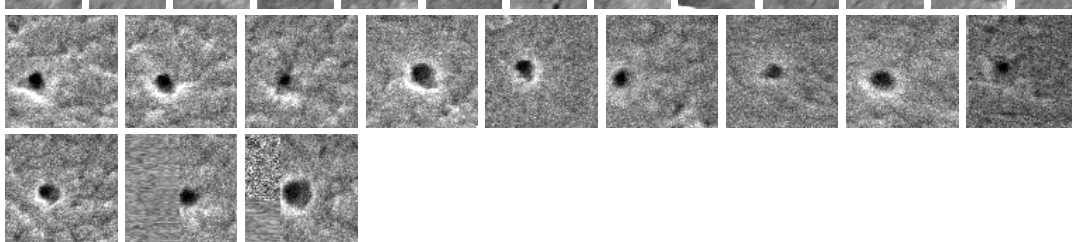
13



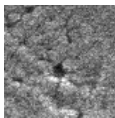
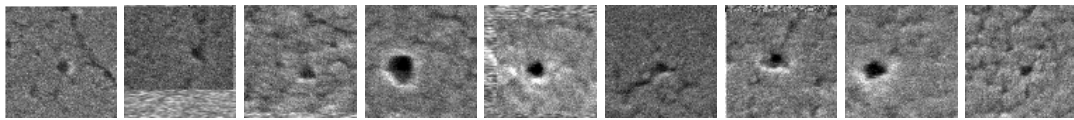
14



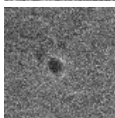
15



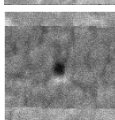
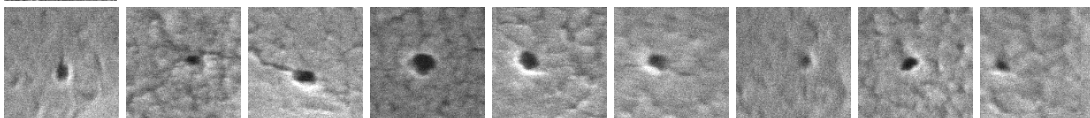
16



17



18



19

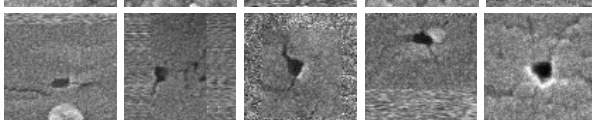
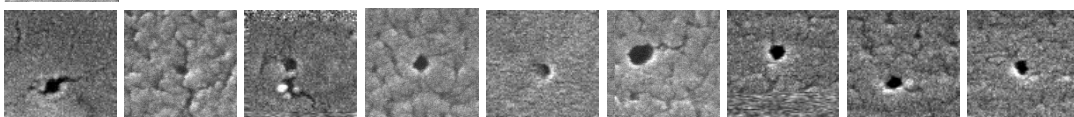
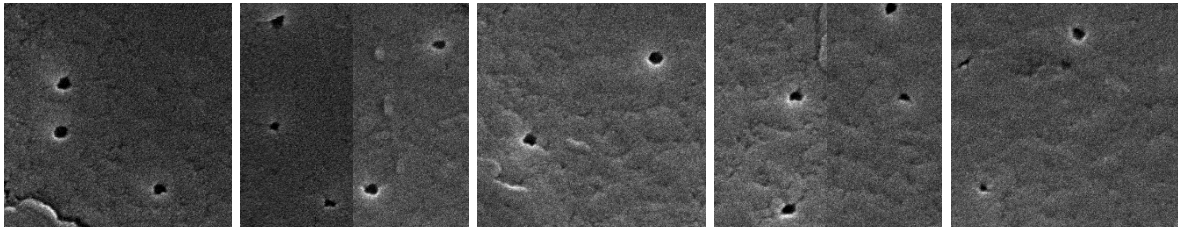
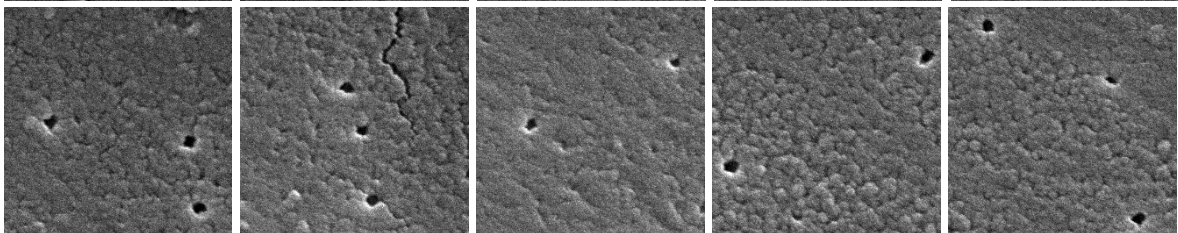


Abbildung 88: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 für den Solldurchmesser von 40 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-2: 500 nm; 3-21: 275 nm). Die Membranen 8-21 wurden mit PMAA modifiziert.

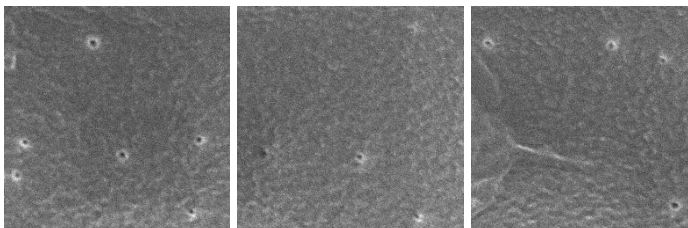
1



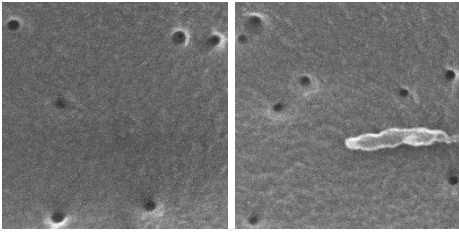
2



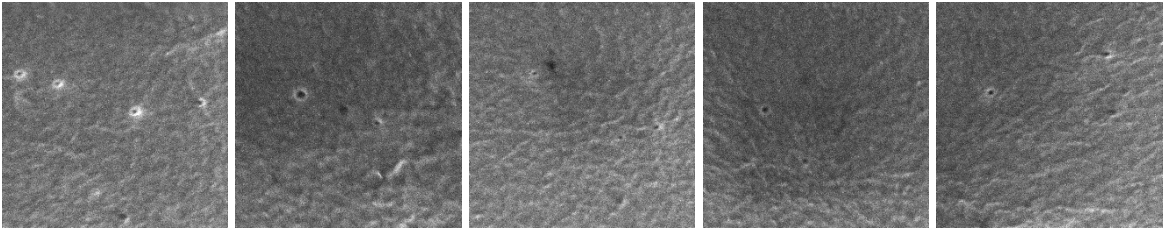
3



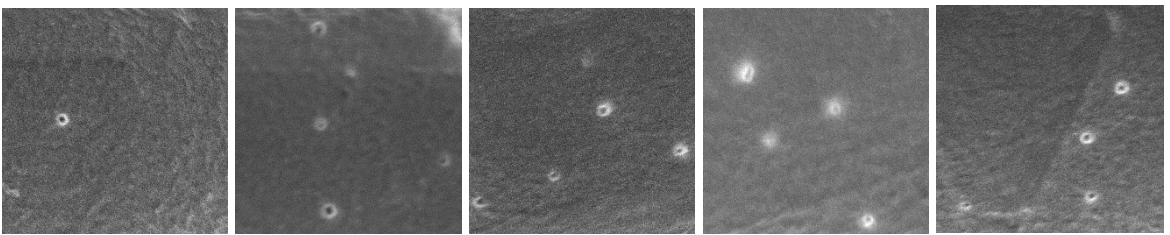
4



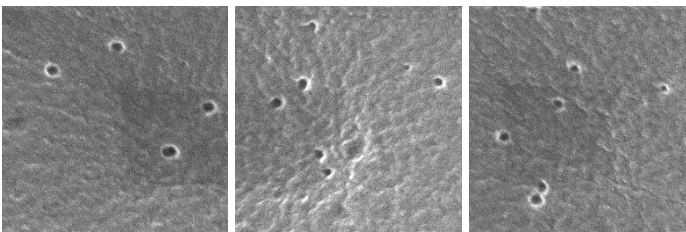
5



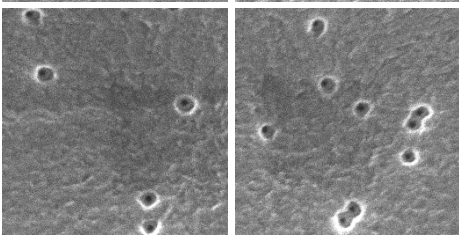
6



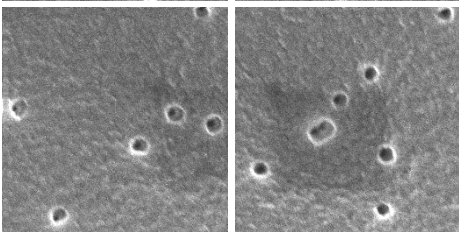
7



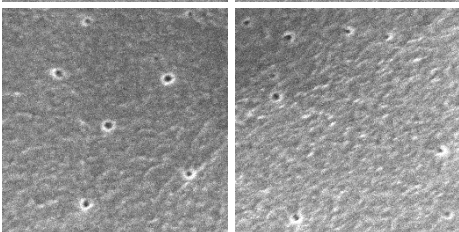
8



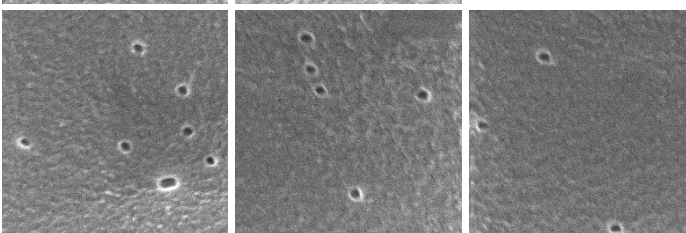
9



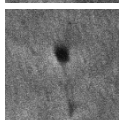
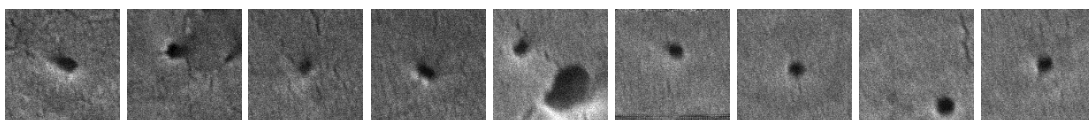
10



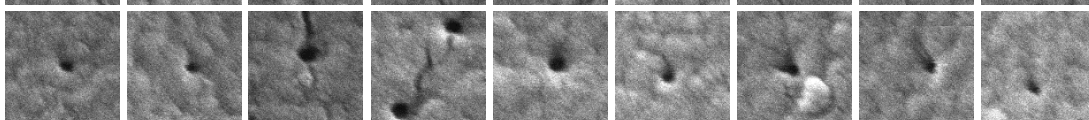
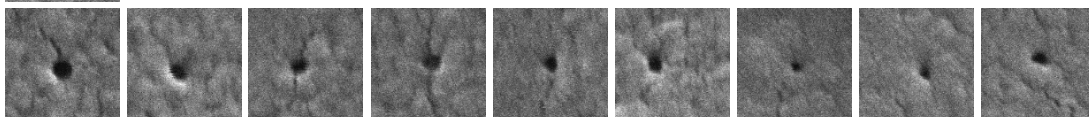
11



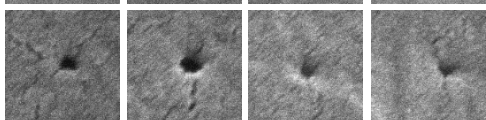
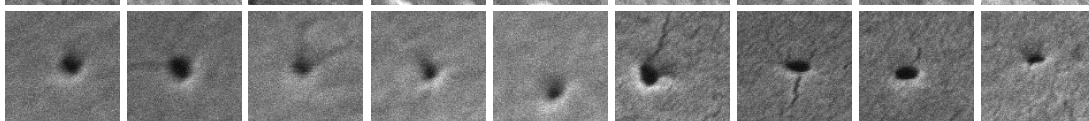
12



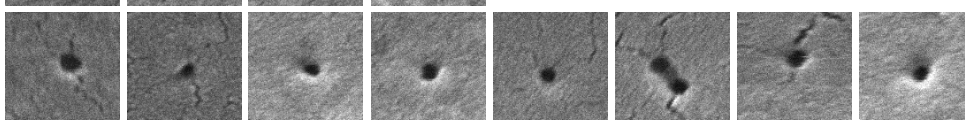
13



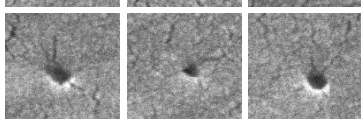
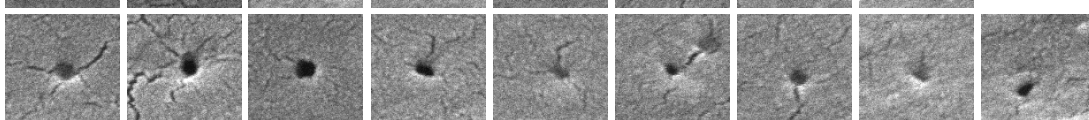
14



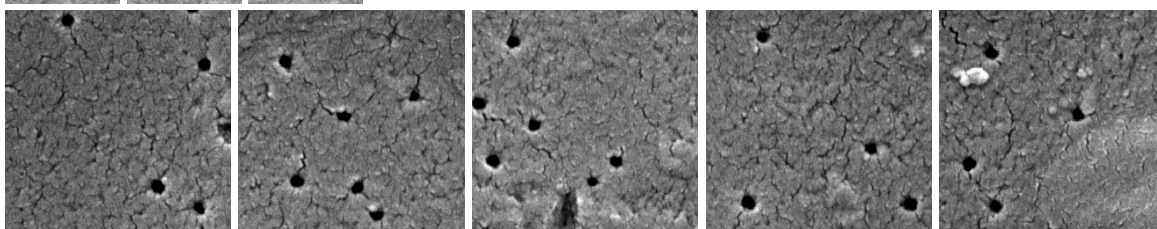
15



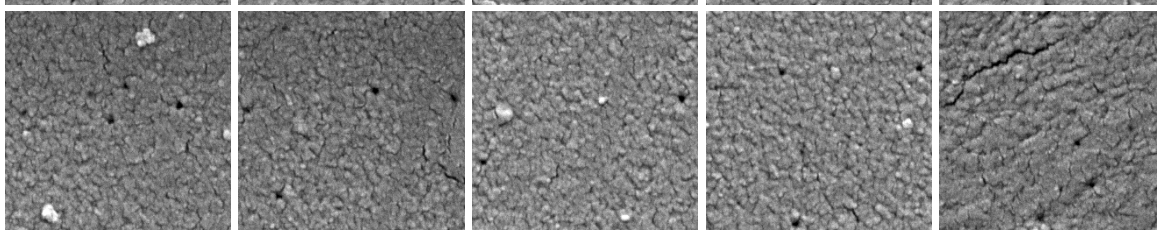
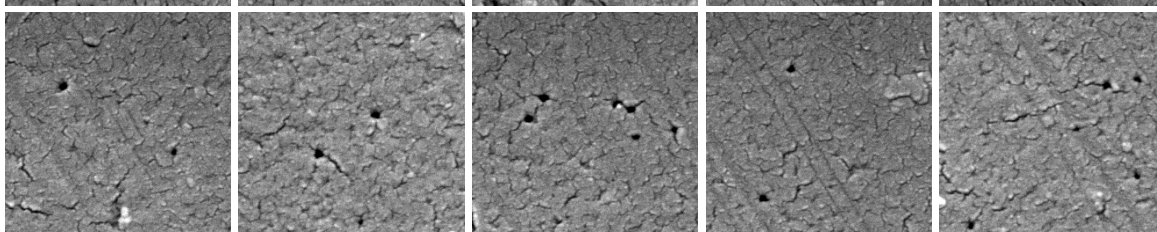
16



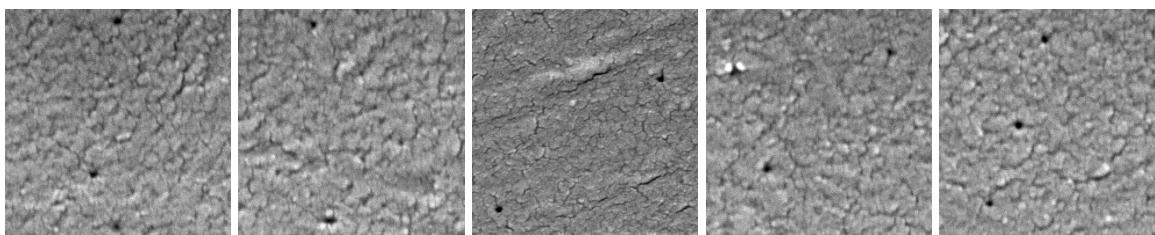
17



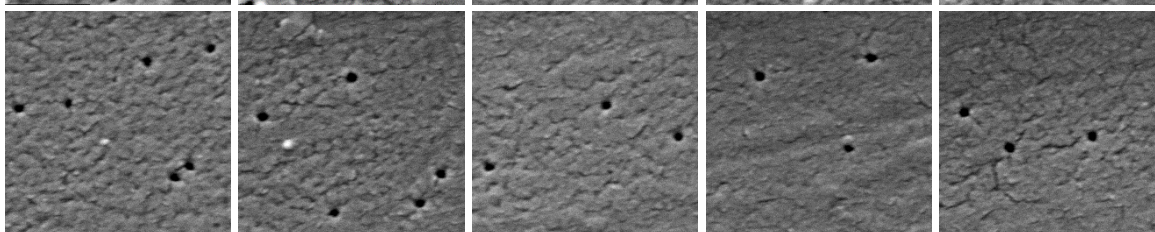
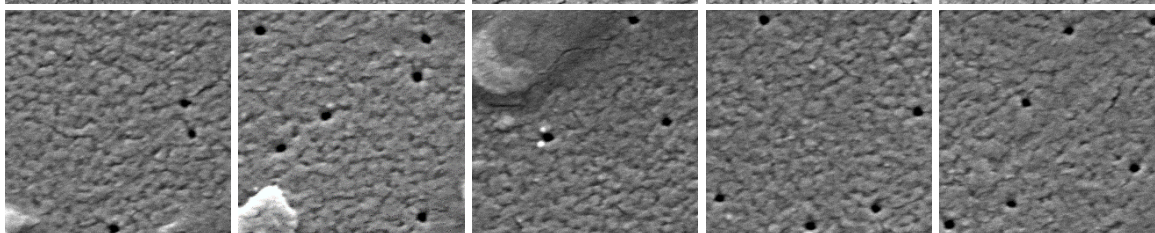
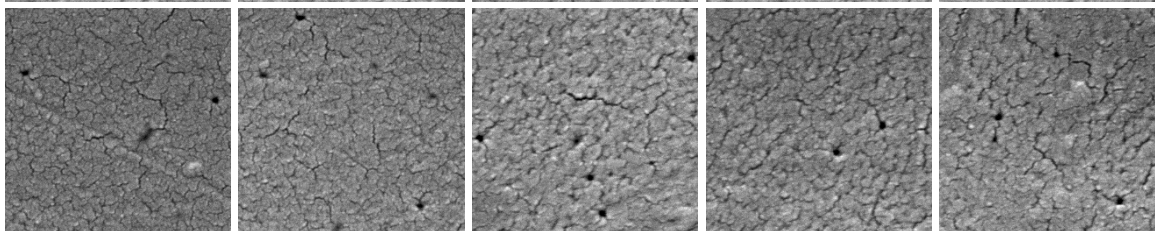
18



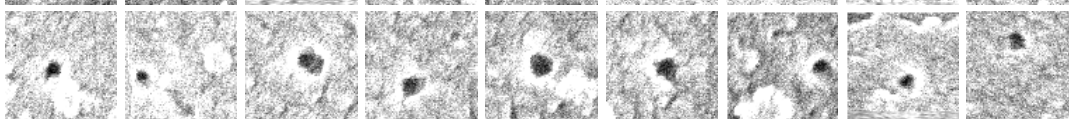
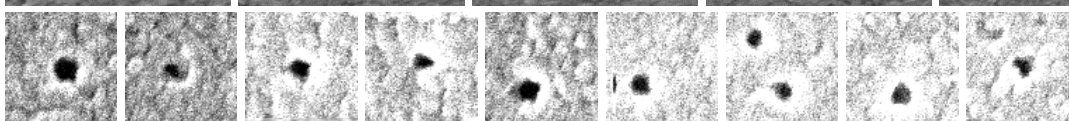
19



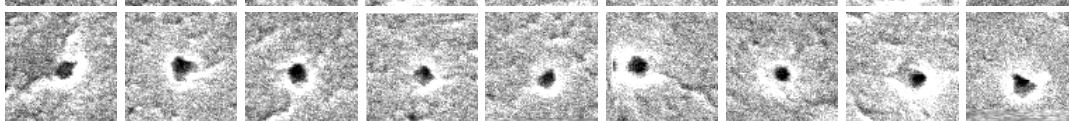
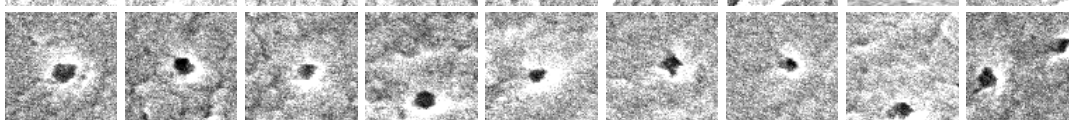
20



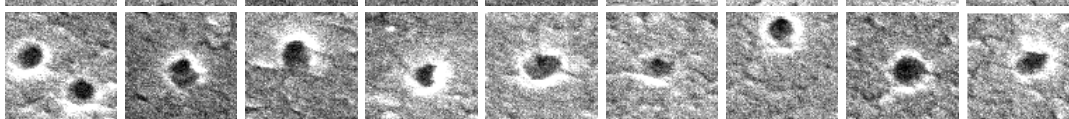
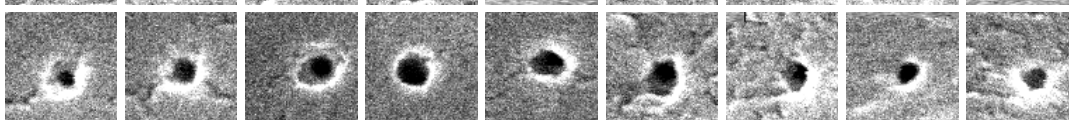
21



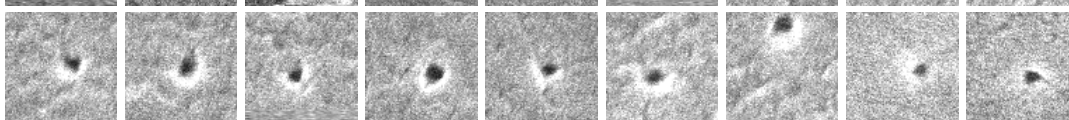
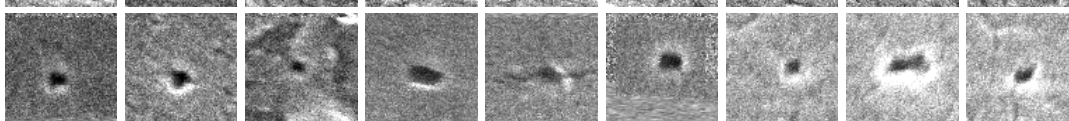
22



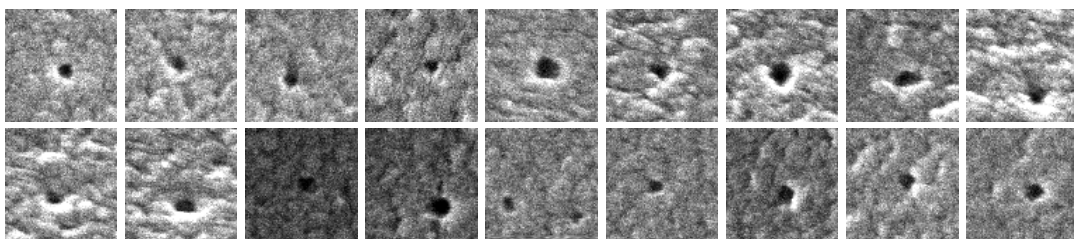
23



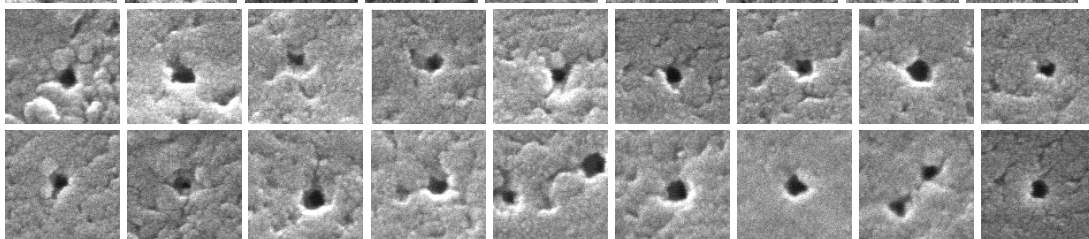
24



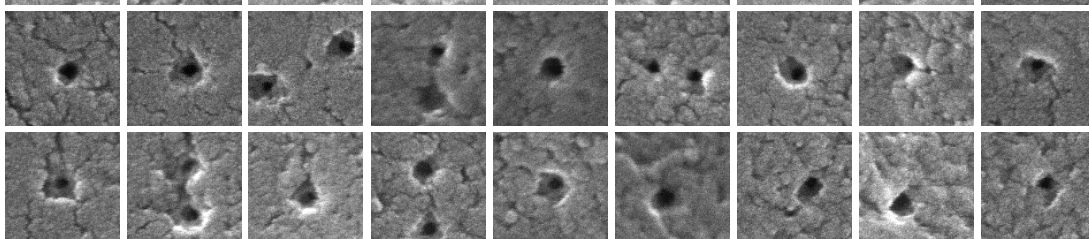
25



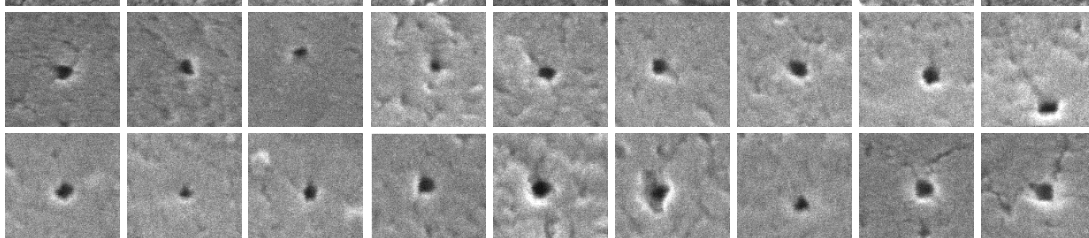
26



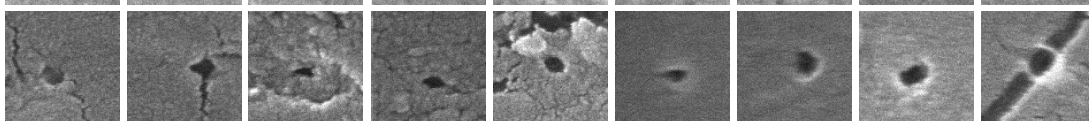
27



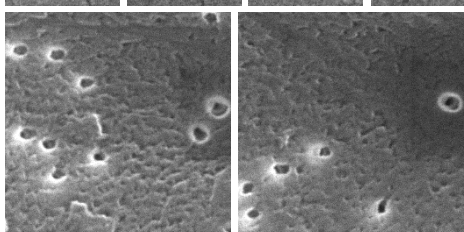
28



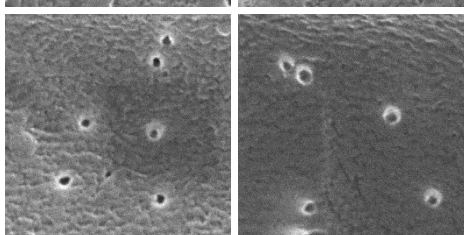
29



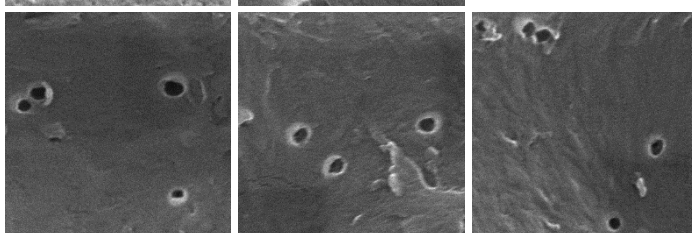
30



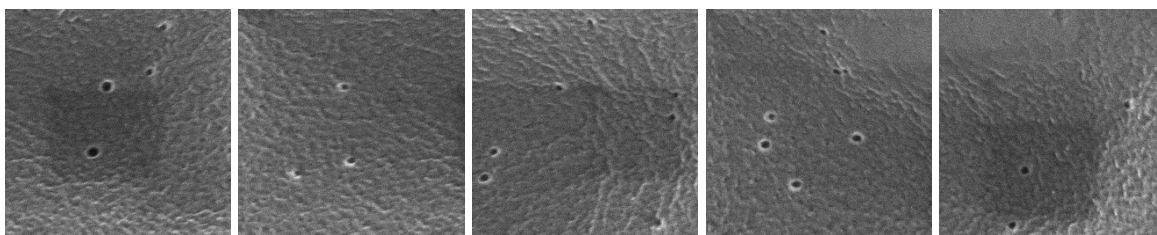
31



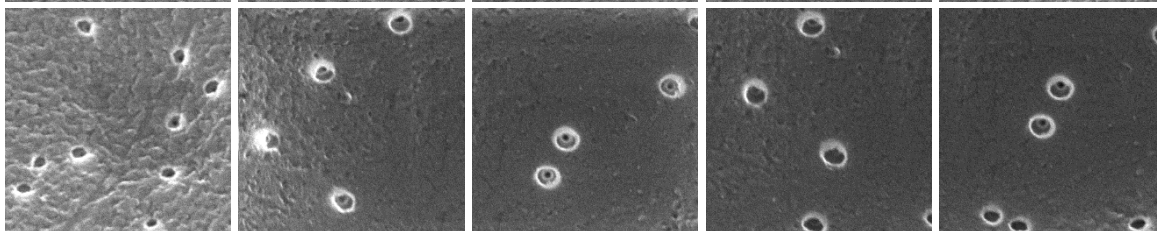
32



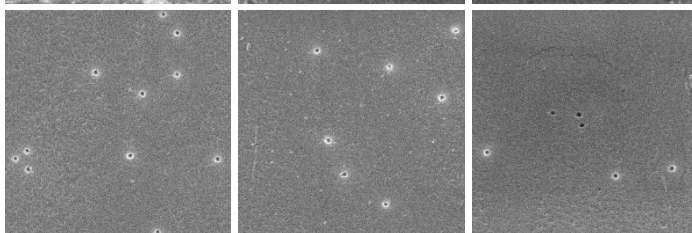
33



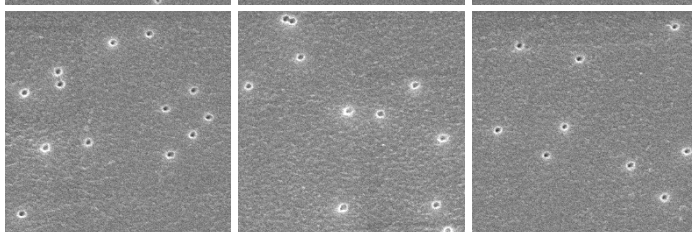
34



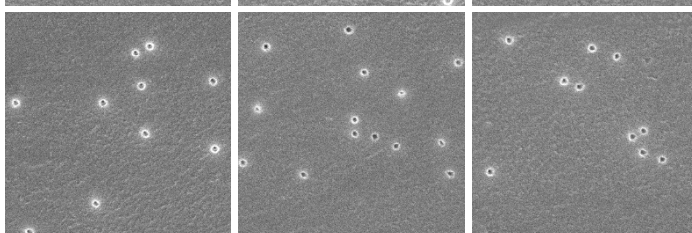
35



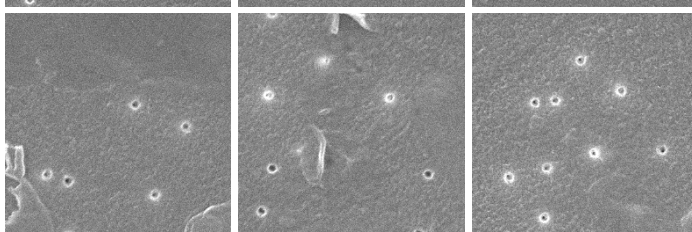
36



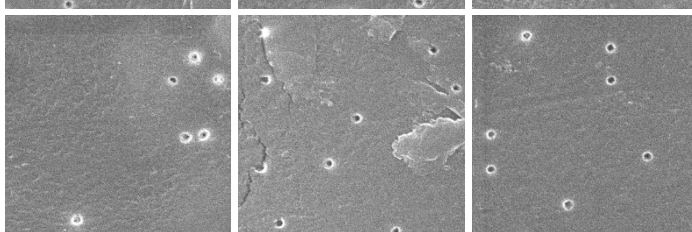
37



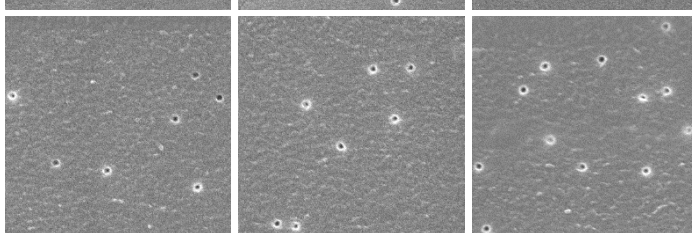
38



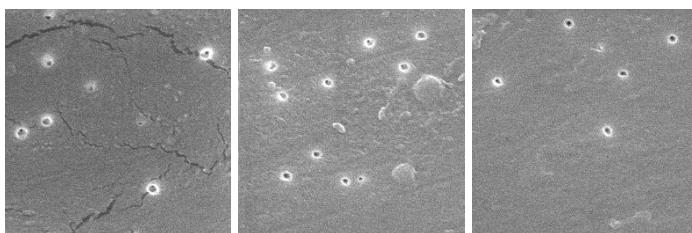
39



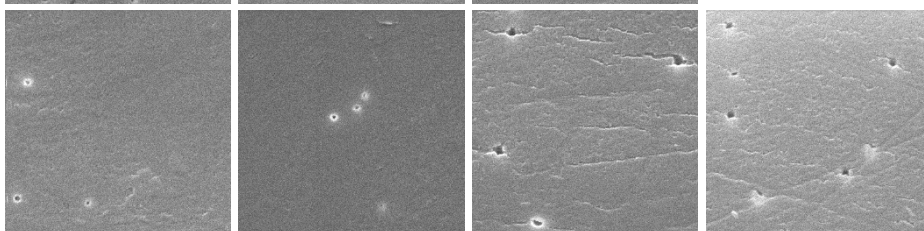
40



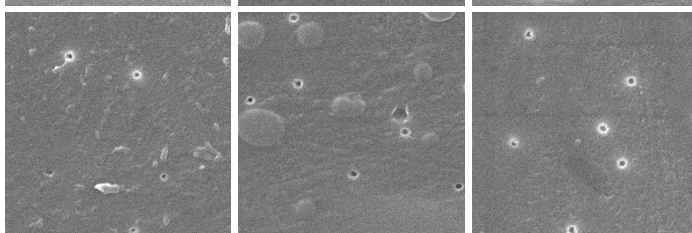
41



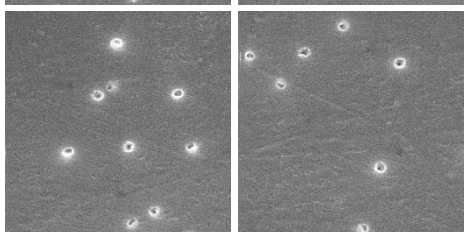
42



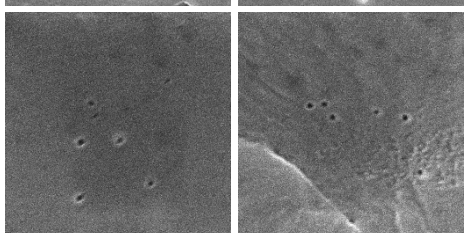
43



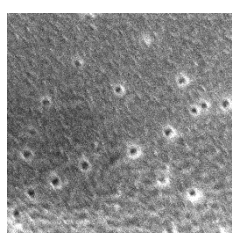
44



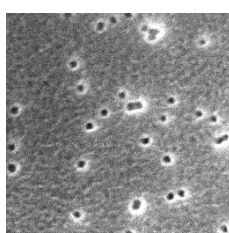
45



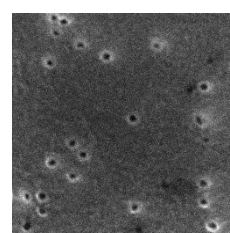
46



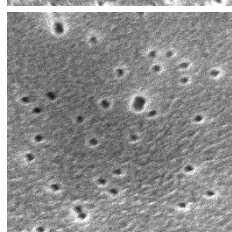
49



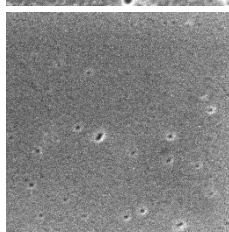
52



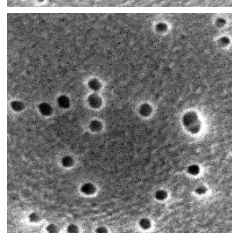
47



50



48



51

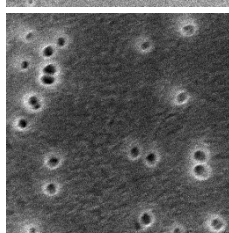


Abbildung 89: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^8 Kanälen pro cm^2 für den Solldurchmesser von 40 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-2: 1000 nm; 3-11: 1370 nm; 12-29: 275 nm; 30-52: 1370 nm). Die Membranen 17-52 wurden mit PMAA modifiziert.

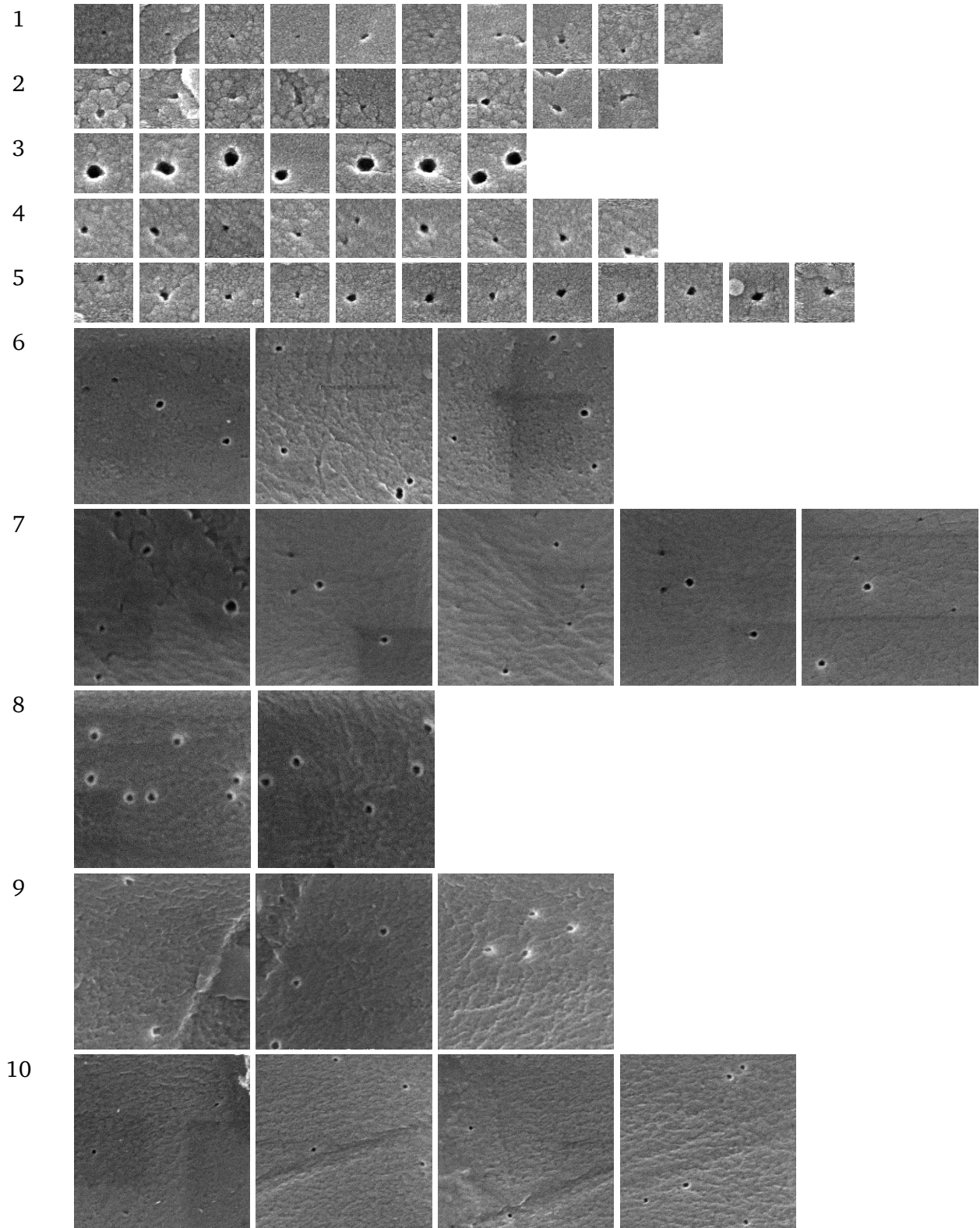
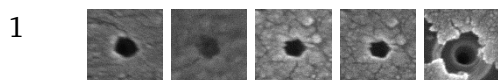


Abbildung 90: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 (1-5) und 10^8 Kanälen pro cm^2 (6-10) für den Solldurchmesser von 40 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-5: 275 nm; 6-10: 1370 nm). Die Membranen wurden mit PDMAA modifiziert.



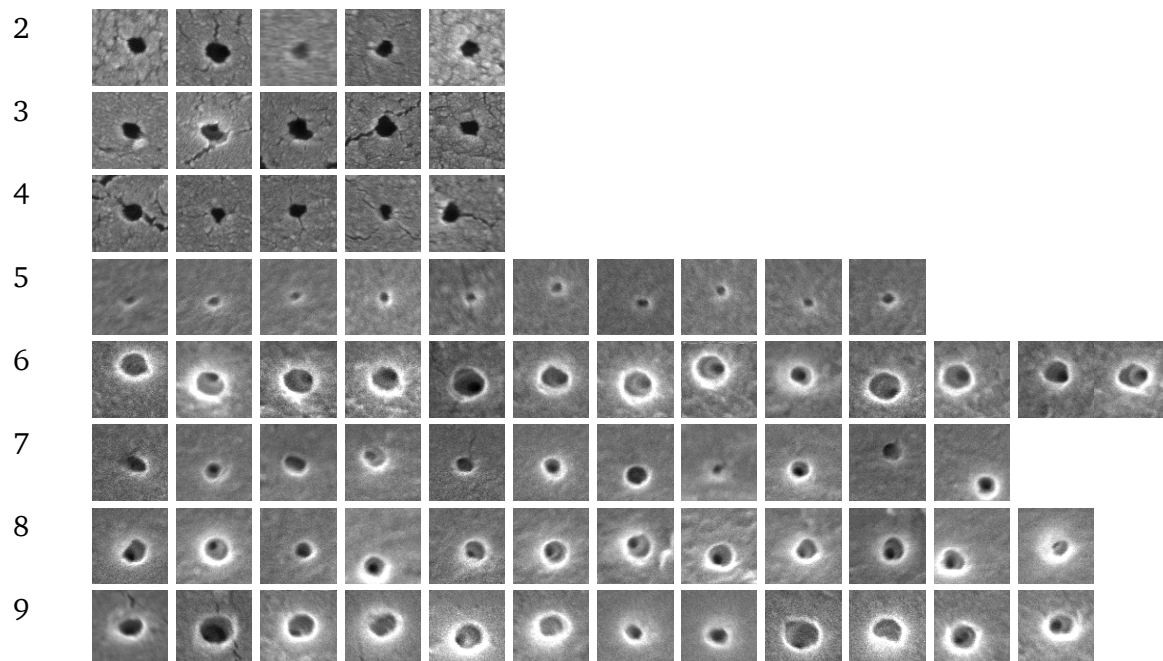


Abbildung 91: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 für den Solldurchmesser von 60 nm (Kantenlänge der Bilder: 275 nm. Die Membranen 1-4 wurden mit PMAA, die Membranen 5-9 mit PDMAA modifiziert.

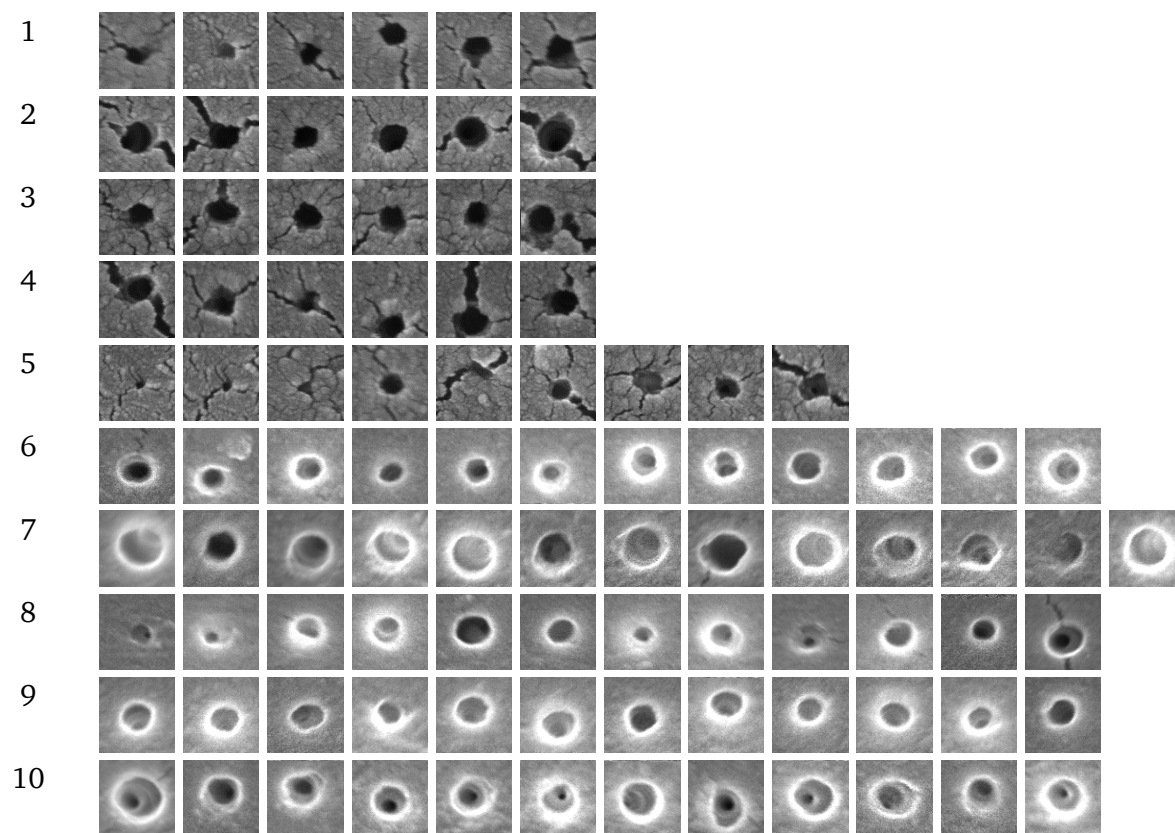
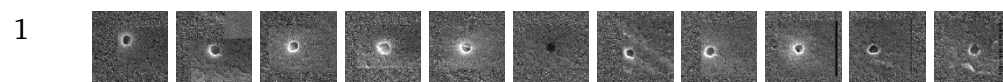
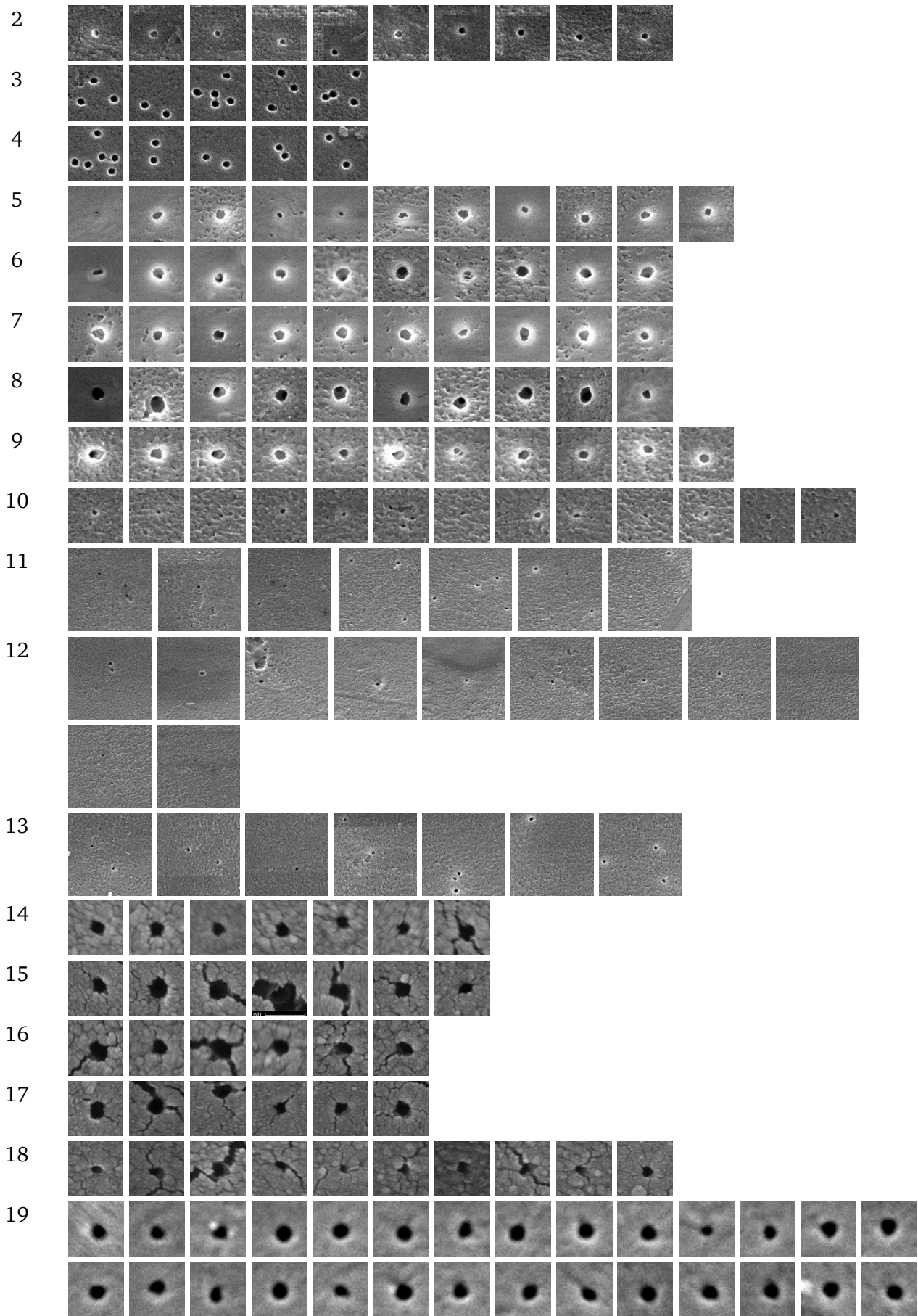
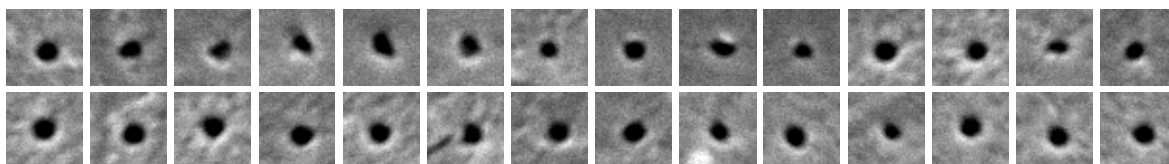


Abbildung 92: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 für den Solldurchmesser von 80 nm (Kantenlänge der Bilder: 275 nm. Die Membranen 1-5 wurden mit PMAA, die Membranen 6-10 mit PDMAA modifiziert.

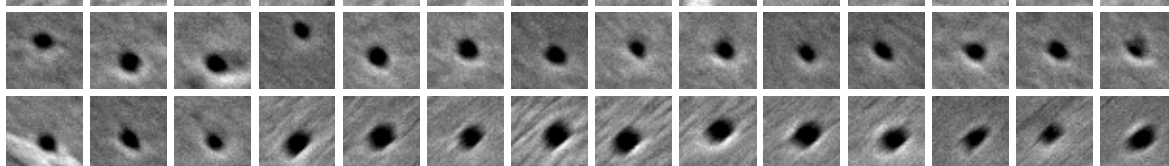




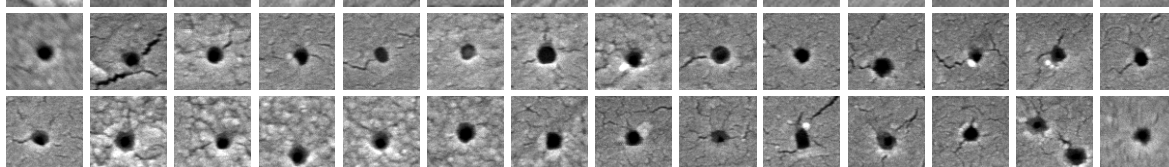
20



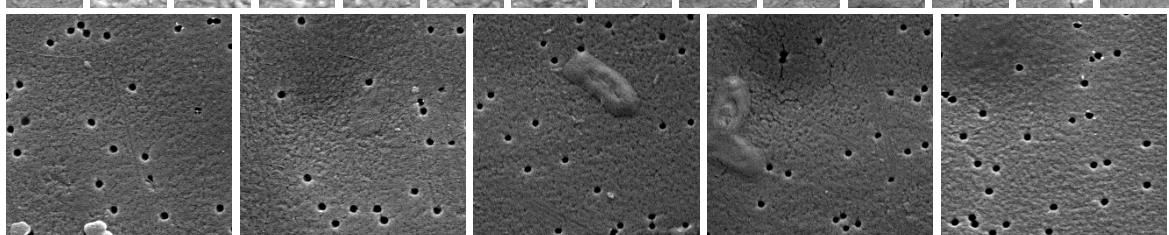
21



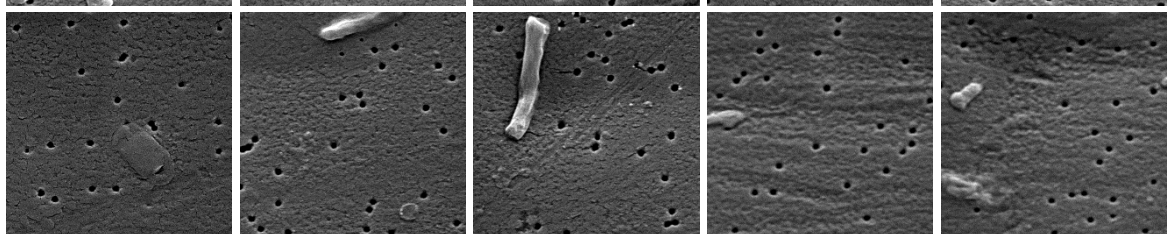
22



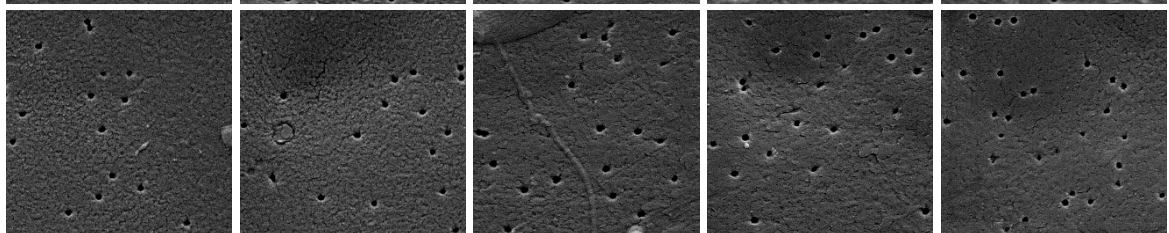
23



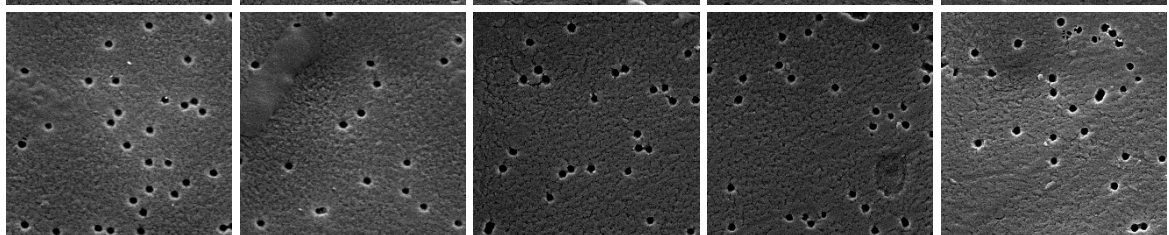
24



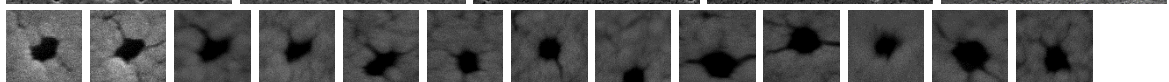
25



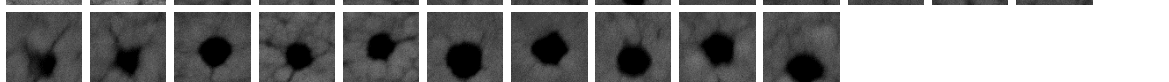
26



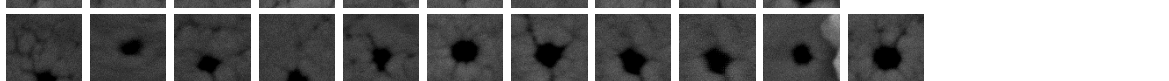
27



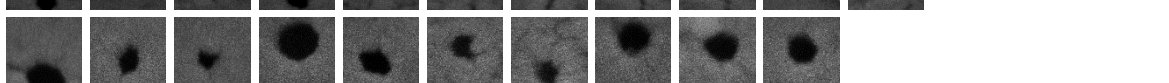
28



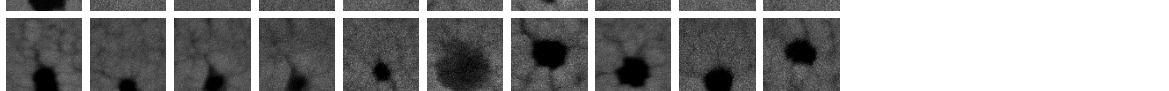
29



30



31



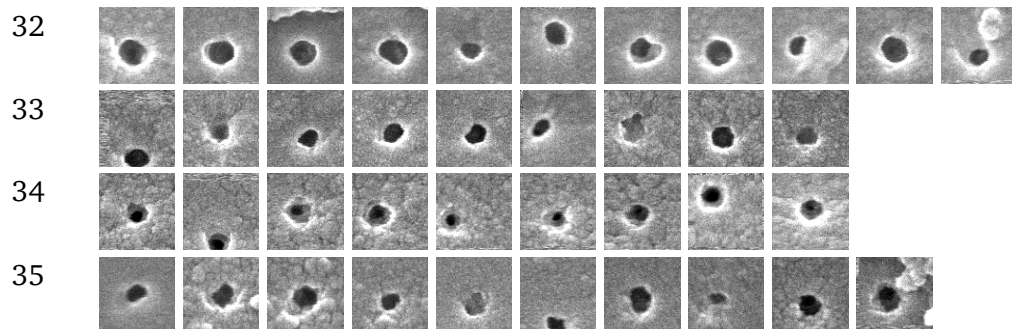


Abbildung 93: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 (1-2, 5-7, 14-22, 27-35) 10^7 Kanälen pro cm^2 (8-10) 10^8 Kanälen pro cm^2 (3-4, 11-13, 23-26) für den Solldurchmesser von 100 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-2: 550 nm; 3-4: 4000 nm; 5-10: 550 nm; 11-13: 1100 nm; 14-18: 275 nm; 19-22: 550 nm; 23-26: 4000 nm; 27-35: 275 nm. Die Membranen 14-26 wurden mit PMAA, die Membranen 27-35 mit PDMAA modifiziert.

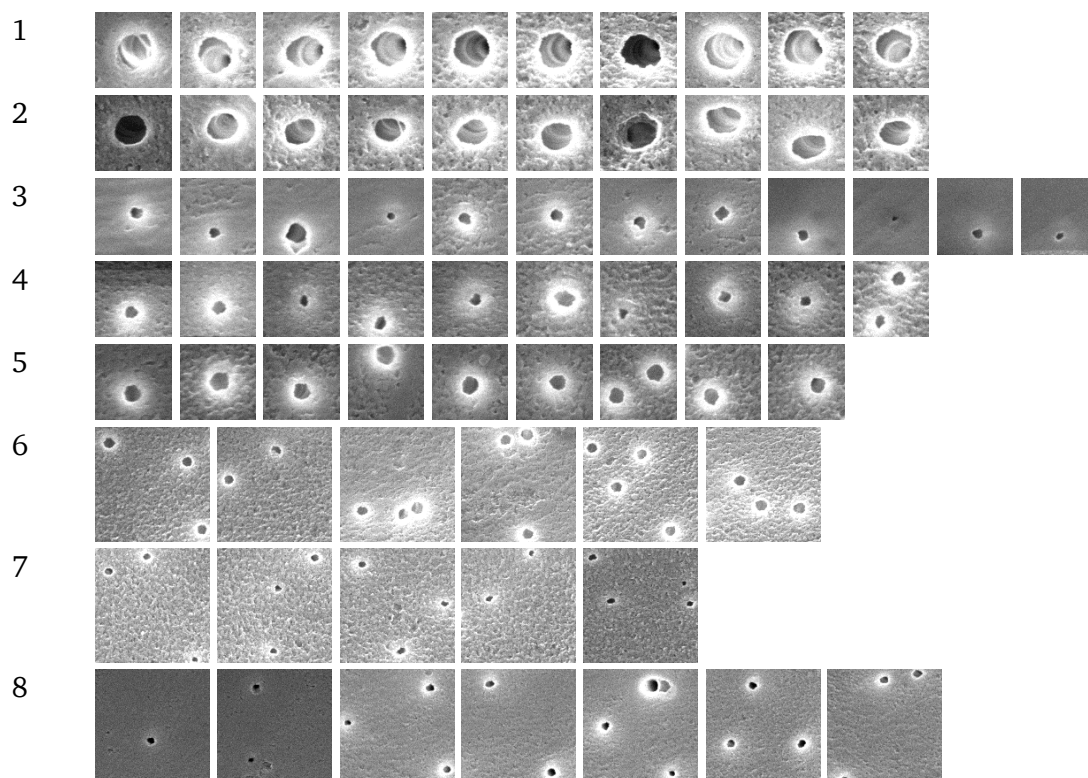
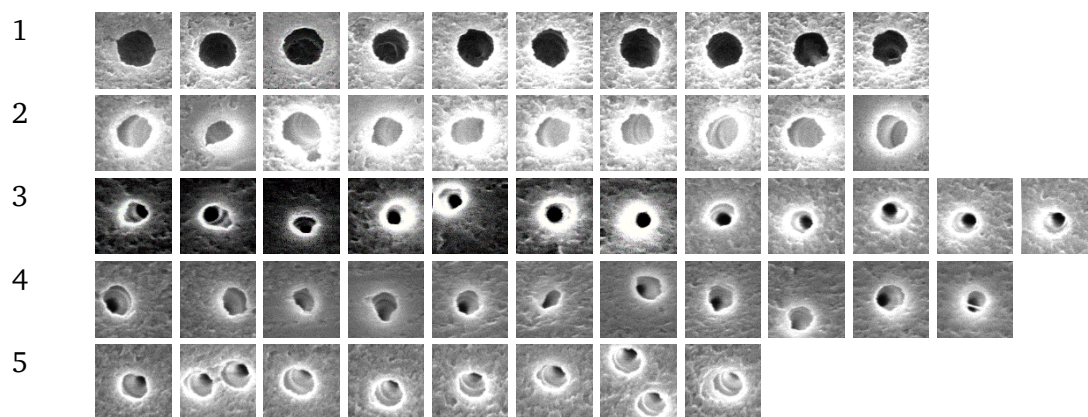
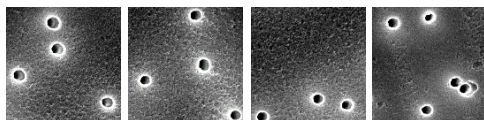


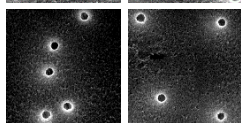
Abbildung 94: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 (1-2) 10^7 Kanälen pro cm^2 (3-5) 10^8 Kanälen pro cm^2 (6-8) für den Solldurchmesser von 200 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-5: 550 nm; 6-8: 1100 nm).



6



7



8

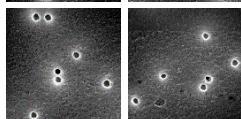


Abbildung 95: Aufnahmen der ausgewerteten Kanäle einer Kanaldichte von 10^6 Kanälen pro cm^2 (1-2) 10^7 Kanälen pro cm^2 (3-5) 10^8 Kanälen pro cm^2 (6-8) für den Solldurchmesser von 300 nm (Kantenlänge der Bilder: 1-5: 550 nm; 6-8: 1100 nm).

2. NMR-Spektrum von P(DMAA-co-GMA)

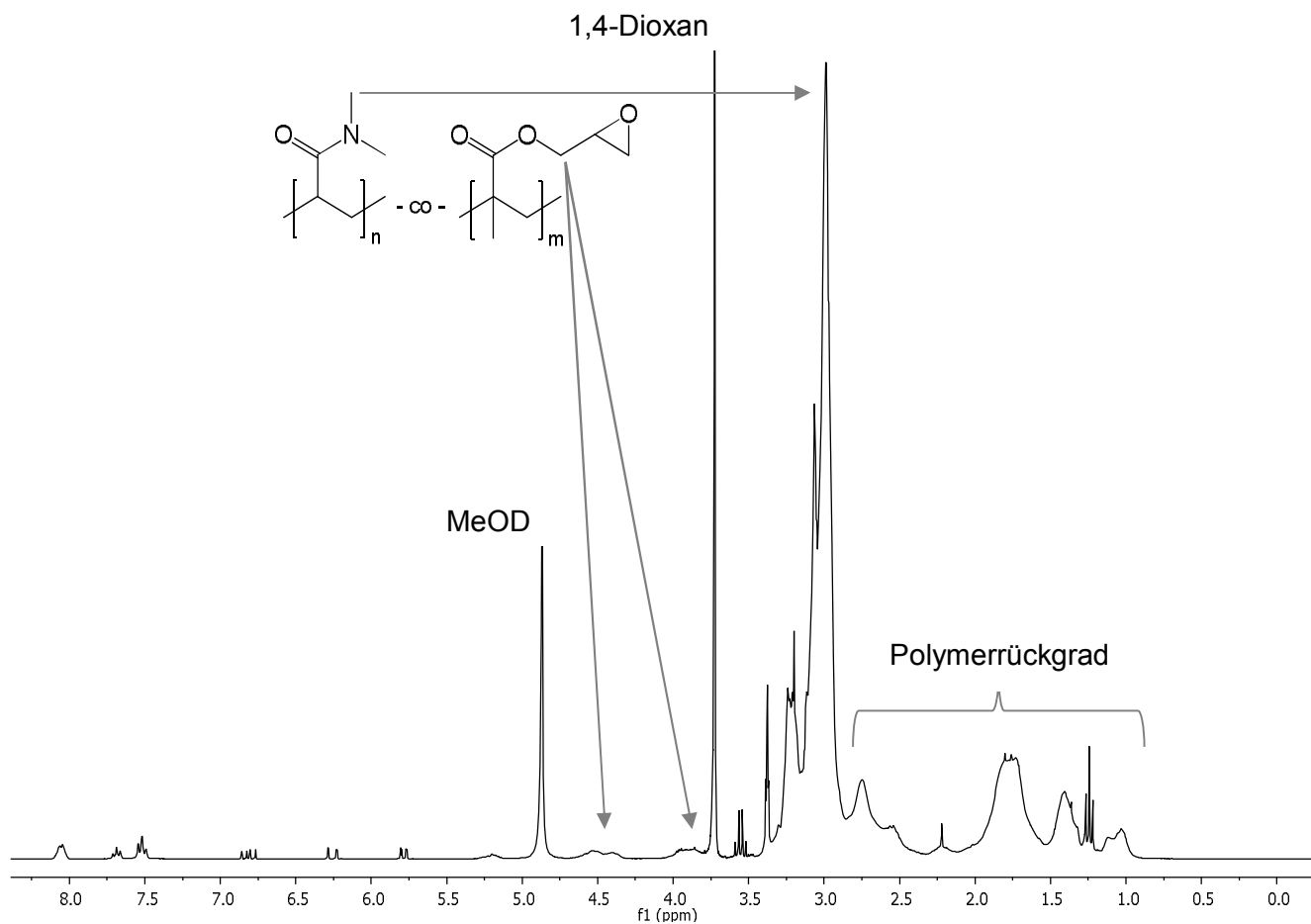


Abbildung 96: NMR-Spektrum von P(DMAA-co-GMA) aufgenommen in MeOD bei 300 MHz. Als Insert ist die Strukturformel des Polymers gezeigt.

3. IV-Kurven

Tabelle 7: Die gemessenen Maximalströme der nichtmodifizierten Membranen bei pH 3, pH 7,5 und pH 10.

	Kanaldurchmesser d nm	Strom (pH 3)		Strom (pH 7,5)		Strom (pH 10)	
		I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$	I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$	I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$
		A		A		A	
1	39	8,4 E-06	3,3 E-07			1,5 E-05	1,4 E-07
2	35	1,4 E-05	2,4 E-07			1,8 E-05	1,1 E-06
3	39	1,8 E-05	3,2 E-07			3,0 E-05	1,4 E-07
4	27	2,2 E-05	1,1 E-07			3,3 E-05	2,8 E-07
5	32	1,9 E-05	8,7 E-08			2,9 E-05	1,9 E-07
6	33	1,3 E-05	4,0 E-07			2,6 E-05	1,9 E-07
7	46	1,1 E-05	1,6 E-07	9,1 E-06	2,7 E-07		
8	49	1,1 E-05	4,6 E-07	4,3 E-05	2,4 E-06		
9	50	2,1 E-06	1,5 E-07	1,7 E-05	2,2 E-08	8,2 E-06	4,0 E-08
10	46	1,1 E-05	9,7 E-08	2,4 E-05	2,5 E-07	1,5 E-05	8,3 E-08
11	66	8,9 E-06	1,1 E-07	1,1 E-05	1,2 E-06		
12	59	1,2 E-05	1,3 E-07	1,0 E-05	2,2 E-07		
13	68	2,0 E-05	5,4 E-07	4,8 E-05	8,6 E-07		
14	52	2,1 E-05	1,2 E-07	2,6 E-05	2,2 E-07		
15	52	2,3 E-05	2,0 E-07	3,0 E-05	1,2 E-07		
16	56	2,5 E-05	1,2 E-07	2,6 E-05	5,0 E-07		
17	71	3,5 E-07	4,4 E-08	2,0 E-06	9,1 E-08		
18	76	6,0 E-06	2,7 E-07	7,4 E-06	7,9 E-07		
19	89	1,6 E-05	1,3 E-07	1,5 E-05	7,3 E-07		
20	74	7,2 E-05	1,7 E-06	6,7 E-05	3,3 E-06		
21	79	3,3 E-05	6,5 E-07	6,5 E-05	8,9 E-07		
22	76	8,1 E-08	6,1 E-09	5,4 E-06	4,6 E-08		
23	72	4,0 E-06	1,8 E-07	2,8 E-06	3,8 E-07		
24	72	9,9 E-06	2,3 E-07	1,3 E-05	1,2 E-06		
25	76	5,6 E-06	4,6 E-08	4,9 E-06	5,7 E-07		
26	71	6,3 E-06	1,1 E-08	6,7 E-06	4,1 E-07		
27	81	1,5 E-05	1,8 E-07	5,3 E-05	2,2 E-06		
28	76	2,0 E-05	1,5 E-07	5,8 E-05	1,8 E-06		
29	111	1,3 E-05	5,1 E-07	1,0 E-05	3,9 E-07		
30	95	1,0 E-05	8,8 E-07	8,1 E-06	1,9 E-07		
31	110	1,9 E-05	1,8 E-07	3,8 E-05	1,1 E-06		
32	104	4,8 E-05	1,5 E-06	6,2 E-05	1,5 E-06		
33	104	3,5 E-05	8,2 E-07	5,7 E-05	1,1 E-06		
34	93	2,9 E-05	7,4 E-07	5,4 E-05	3,0 E-06		
35	94	6,4 E-05	1,5 E-06	7,1 E-05	1,7 E-06		
36	106	4,7 E-05	6,3 E-07	5,1 E-05	2,8 E-06		
37	93	2,5 E-05	1,2 E-06	5,0 E-05	2,5 E-06		
38	91	3,3 E-05	5,7 E-07	4,2 E-05	9,8 E-07		
39	105	5,6 E-05	4,6 E-06			8,5 E-05	1,5 E-06
40	112	1,1 E-04	1,6 E-05			8,8 E-05	3,1 E-06
41	104	8,1 E-05	4,6 E-06			8,5 E-05	2,1 E-06
42	105	9,3 E-05	4,0 E-06			8,8 E-05	2,5 E-06
43	99	9,1 E-05	2,9 E-06			8,5 E-05	3,4 E-06
44	99	8,6 E-05	2,3 E-06			8,3 E-05	3,3 E-06

Tabelle 8: Die gemessenen Maximalströme der aminierten Membranen bei pH 3 und pH 7,5.

	Kanaldurchmesser d nm	Strom (pH 3)		Strom (pH 7,5)	
		I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$	I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$
		A		A	
1	46	1,7 E-05	1,4 E-07	2,9 E-05	2,4 E-07
2	49	1,9 E-05	5,3 E-07	2,1 E-05	4,1 E-07
3	66	9,8 E-06	4,2 E-08	9,3 E-06	3,4 E-07
4	59	7,0 E-06	4,2 E-07	8,2 E-06	2,5 E-07
5	68	1,6 E-05	1,8 E-07	1,9 E-05	1,1 E-07
6	71	8,7 E-09	2,0 E-10	1,7 E-08	7,9 E-10
7	76	1,3 E-05	1,0 E-07	1,6 E-05	3,2 E-07
8	89	2,4 E-05	2,6 E-07	3,0 E-05	1,9 E-07
9	74	5,4 E-05	1,4 E-07	4,5 E-05	3,0 E-07
10	79	2,4 E-05	1,8 E-08	2,0 E-05	1,3 E-07
11	76	9,8 E-08	5,5 E-09	6,5 E-08	2,1 E-08
12	72	3,1 E-08	1,5 E-09	8,8 E-08	6,6 E-09
13	72	7,2 E-06	2,0 E-07	6,4 E-06	1,0 E-07
14	76	9,8 E-06	9,9 E-07	7,7 E-06	1,5 E-07
15	71	5,8 E-06	4,4 E-07	4,3 E-06	2,3 E-07
16	84	2,3 E-05	8,9 E-08	2,6 E-05	6,8 E-08
17	81	1,9 E-06	1,5 E-07	2,1 E-06	7,0 E-08
18	76	2,0 E-05	6,8 E-08	1,7 E-05	2,2 E-07
19	111	1,6 E-05	1,9 E-07	2,9 E-05	6,1 E-07
20	95	2,2 E-05	1,1 E-07	2,8 E-05	3,0 E-07
21	110	8,1 E-06	1,3 E-07	9,8 E-06	2,4 E-07
22	104	1,0 E-05	9,3 E-07	9,8 E-06	6,1 E-07
23	104	1,1 E-05	2,9 E-07	7,8 E-06	5,9 E-07
24	93	4,2 E-05	3,5 E-07	3,8 E-05	1,2 E-07
25	94	3,0 E-05	3,4 E-08	2,7 E-05	8,6 E-08
26	106	8,6 E-05	1,9 E-06	7,6 E-05	2,4 E-06
27	93	7,1 E-05	2,7 E-07	6,8 E-05	1,6 E-06
28	91	7,2 E-05	1,7 E-06	6,3 E-05	1,3 E-06

Tabelle 9: Die gemessenen Maximalströme der CTA-funktionalisierten Membranen bei pH 3 und pH 7,5.

	Kanaldurchmesser d nm	Strom (pH 3)		Strom (pH 7,5)	
		I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$	I_{max}	$\sigma_{I_{max}}$
		A		A	
1	46	8,6 E-06	1,5 E-07	7,8 E-06	4,3 E-07
2	49	4,4 E-05	3,6 E-07	4,6 E-05	1,0 E-06
3	66	1,8 E-08	6,5 E-10	1,2 E-08	3,6 E-10
4	59	1,9 E-08	1,3 E-09	9,3 E-09	4,5 E-10
5	68	3,4 E-05	1,1 E-07	3,1 E-05	1,4 E-06
6	71	4,3 E-09	2,9 E-10	4,8 E-09	4,2 E-10
7	76	7,5 E-06	7,0 E-08	6,8 E-06	1,0 E-07
8	89	8,4 E-06	1,6 E-07	1,3 E-05	2,6 E-07
9	74	2,8 E-05	2,6 E-07	2,4 E-05	5,1 E-07
10	79	2,4 E-05	2,2 E-07	2,3 E-05	2,3 E-07
11	72	7,2 E-09	7,4 E-10	6,0 E-07	4,7 E-09
12	76	4,4 E-09	2,9 E-10	6,6 E-09	1,9 E-10
13	71	4,4 E-08	5,8 E-10	6,8 E-08	4,5 E-09
14	83	8,6 E-06	2,1 E-07	1,1 E-05	7,2 E-07
15	80	6,6 E-06	1,3 E-07	5,8 E-06	4,5 E-07
16	84	5,3 E-05	5,0 E-07	4,6 E-05	1,6 E-06
17	81	4,6 E-05	3,5 E-07	4,3 E-05	5,4 E-07
18	76	5,2 E-05	5,1 E-07	4,8 E-05	5,3 E-07
19	111	1,0 E-05	4,9 E-07	1,0 E-05	4,9 E-07
20	95	6,4 E-06	8,5 E-08	7,7 E-06	1,1 E-07
21	110	2,4 E-05	1,3 E-06	2,2 E-05	3,1 E-06
22	104	9,7 E-06	2,4 E-07	9,0 E-06	1,9 E-07
23	104	1,7 E-05	4,0 E-07	1,4 E-05	1,2 E-07
24	93	3,1 E-05	3,8 E-07	2,9 E-05	6,9 E-07
25	94	4,3 E-05	7,5 E-07	3,9 E-05	3,9 E-07
26	106	1,0 E-05	4,1 E-07	1,0 E-05	1,0 E-06
27	93	4,5 E-06	1,0 E-07	9,6 E-07	4,1 E-08
28	91	8,5 E-06	2,1 E-07	7,4 E-06	1,8 E-07

Tabelle 10: Die gemessenen Maximalströme der PMAA-funktionalisierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 10 mit den zugehörigen zahlenmittleren Molmassen und dem Monomer-CTA-Verhältnis.

	[M]:[CTA]- Verhältnis	Kanaldurchmesser d nm	Zahlenmittlere Molmasse M_n g mol^{-1}	Strom (pH 3)		Strom (pH 10)	
				I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$	I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$
				A		A	
1	600:4	39	14120	7,5 E-06	7,2 E-08	6,5 E-06	4,6 E-08
2	600:4	35	10230	6,3 E-06	4,4 E-07	5,2 E-06	2,7 E-08
3	600:4	39	6595	1,9 E-06	5,7 E-08	1,7 E-06	5,8 E-08
4	600:4	27	5554	4,4 E-06	3,9 E-08	5,1 E-06	7,1 E-08
5	600:4	32	4727	3,0 E-06	5,1 E-08	3,4 E-06	1,2 E-08
6	600:4	33	2115	5,3 E-06	8,8 E-08	5,5 E-06	3,4 E-08
7	600:4	49	8368	8,8 E-06	6,5 E-08		
8	5000:4	44	894	8,4 E-06	1,6 E-07	1,3 E-05	7,9 E-08
9	5000:4	36	973	1,0 E-05	6,4 E-08	1,5 E-05	7,5 E-08
10	5000:4	28	36010	7,0 E-06	1,9 E-07	1,2 E-05	2,9 E-08
11	5000:4	30	27100	1,1 E-05	3,2 E-07	1,6 E-05	3,0 E-08
12	5000:4	33	33430	5,0 E-06	8,6 E-08	6,2 E-06	9,2 E-08
13	600:4	105	16900	5,8 E-05	4,1 E-06	8,5 E-05	2,1 E-06
14	600:4	112	14040	3,4 E-05	9,2 E-07	6,4 E-05	9,7 E-07
15	600:4	104	11450	6,8 E-05	3,1 E-06	7,8 E-05	1,4 E-06
16	600:4	105	7575	8,3 E-05	3,7 E-06	8,5 E-05	1,1 E-06
17	600:4	99	8869	8,1 E-05	2,8 E-06	8,6 E-05	1,3 E-06
18	600:4	99	4685	5,9 E-05	1,5 E-06	6,1 E-05	9,1 E-07

Tabelle 11: Die gemessenen Maximalströme der PMAA-funktionalisierten Membranen einer Kanaldichte von 10^8 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 10 mit den zugehörigen zahlenmittleren Molmassen und dem Monomer-CTA-Verhältnis.

	[M]:[CTA]- Verhältnis	Kanaldurchmesser d nm	Zahlenmittlere Molmasse M_n g mol^{-1}	Strom (pH 3)		Strom (pH 10)	
				I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$	I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$
				A		A	
1	5000:4	44	11990	3,1 E-05	3,0 E-07	6,2 E-05	1,6 E-06
2	5000:4	41	5763	1,8 E-04	1,9 E-06	2,4 E-04	3,3 E-06
3	5000:4	41	21770	1,7 E-04	4,8 E-07	2,5 E-04	1,3 E-06
4	5000:4	35	1779	1,1 E-04	2,9 E-06	2,0 E-04	3,8 E-06
5	5000:4	36	7445	1,1 E-04	5,7 E-07	2,2 E-04	3,6 E-06
6	5000:4	33	26600	4,1 E-05	9,8 E-07	6,7 E-05	7,1 E-07
7	5000:4	42	66740	1,6 E-05	2,9 E-07	3,7 E-05	1,4 E-07
8	600:4	98	14900	5,6 E-04	4,7 E-05	4,4 E-04	1,0 E-05
9	600:4	98	11230	6,6 E-04	1,2 E-05	4,5 E-04	1,7 E-05
10	600:4	101	10280	6,7 E-04	1,5 E-05	4,6 E-04	2,1 E-05
11	600:4	97	4564	6,0 E-04	1,0 E-05	4,7 E-04	2,4 E-05
12	5000:4	94	60670	5,5 E-05	6,3 E-07	1,3 E-05	2,3 E-07
13	5000:4	106	24150	3,0 E-06	3,1 E-08	6,2 E-06	6,9 E-08
14	5000:4	101	13280	7,5 E-05	7,3 E-07	7,7 E-05	2,5 E-06
15	5000:4	92	14820	5,3 E-05	6,3 E-08	6,9 E-05	1,5 E-06
16	5000:4	92	4040	1,0 E-04	3,7 E-07	9,3 E-05	7,5 E-07
17	5000:4	103	30080	1,9 E-05	1,7 E-07	5,6 E-05	7,6 E-07

Tabelle 12: Die gemessenen Maximalströme der PDMAA-funktionalisierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 10 mit den zugehörigen zahlenmittleren Molmassen und dem Monomer-CTA-Verhältnis.

	[M]:[CTA]- Verhältnis	Kanaldurchmesser d nm	Zahlenmittlere Molmasse M_n g mol^{-1}	Strom (pH 3)		Strom (pH 10)	
				I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$	I_{\max}	$\sigma_{I_{\max}}$
				A		A	
1	5000:5	71	35737	4,8 E-06	2,0 E-07	2,1 E-06	1,3 E-07
2	5000:5	76	39553	2,1 E-06	2,5 E-07	2,5 E-06	8,2 E-08
3	5000:5	89	42920	4,7 E-06	3,6 E-07	4,1 E-06	2,4 E-07
4	5000:5	74	30777	2,8 E-05	2,6 E-07	2,4 E-05	5,1 E-07
5	5000:5	79	36648	2,4 E-05	2,2 E-07	2,3 E-05	2,3 E-07
6	5000:5	111	34435	1,0 E-06	9,6 E-08	1,0 E-06	1,9 E-08
7	5000:5	95	46718	1,7 E-06	2,4 E-08	2,0 E-06	5,9 E-08
8	5000:5	110	25751	2,5 E-05	1,3 E-06	2,0 E-05	5,7 E-07
9	5000:5	104	37871	9,6 E-06	1,2 E-07	8,9 E-06	7,4 E-08
10	5000:5	104	40191	1,7 E-05	2,4 E-07	1,4 E-05	1,1 E-07
11	5000:5	93	19546	3,1 E-05	3,8 E-07	2,9 E-05	6,9 E-07
12	5000:5	94	42385	4,3 E-05	7,5 E-07	3,9 E-05	3,9 E-07

4. UV/Vis-Transpormessungen

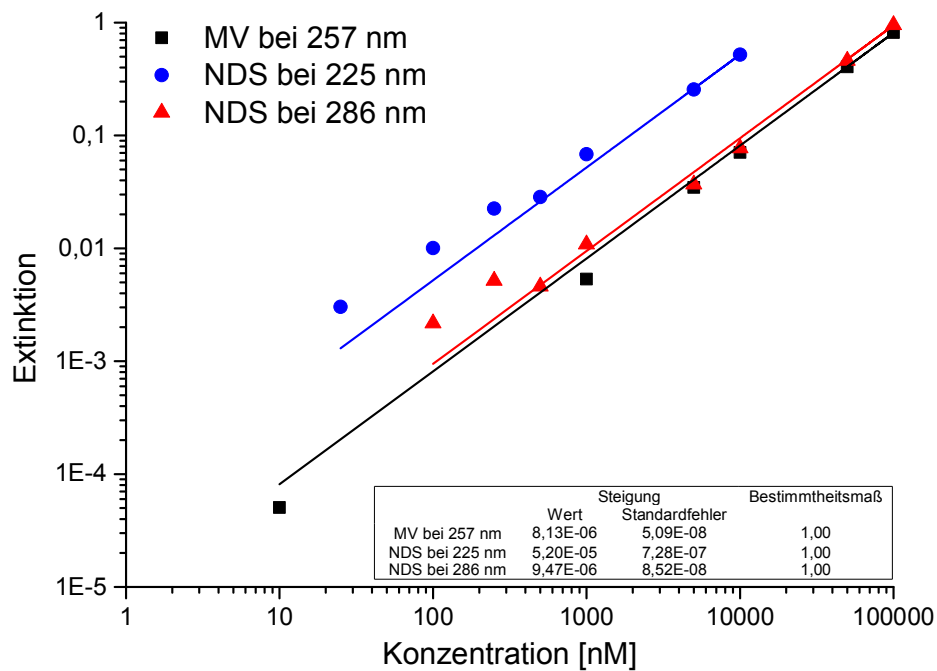


Abbildung 97: Kalibriergeraden der beiden Farbstoffe MV (10 nM bis 0,1 mM bei 257 nm) und NDS (25 nM bis 0,01 mM bei 225 nm und 100 nM bis 0,1 mM bei 286 nm).

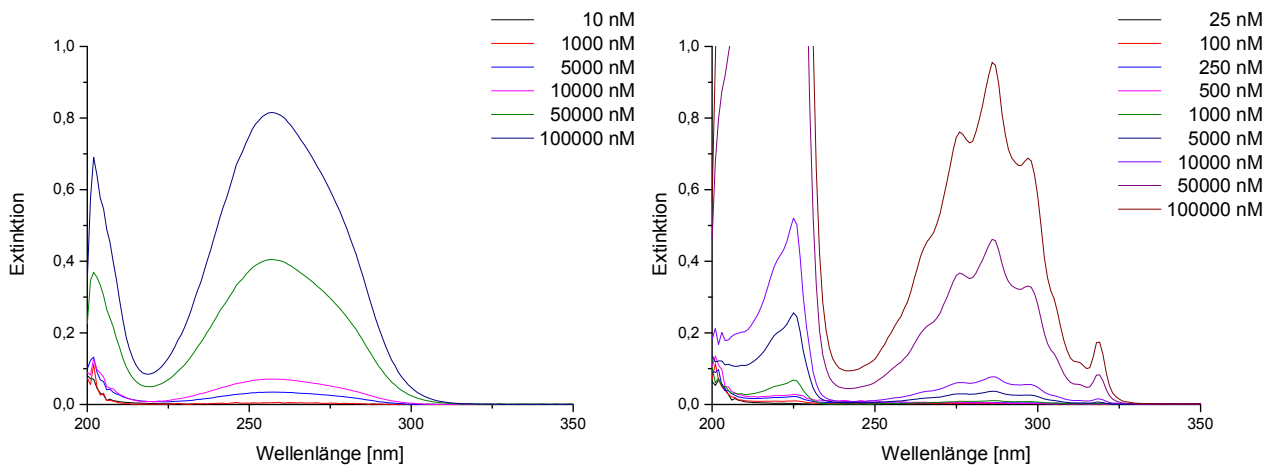


Abbildung 98: Beispielspektren der Farbstoffe MV (links) und NDS (rechts) bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Tabelle 13: Die gemessenen Steigungen der Extinktion mit der Zeit $\frac{dE}{dt}$ der nichtmodifizierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanäle pro cm^2 , 10^7 Kanäle pro cm^2 , 10^8 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 7,5.

	Messmethode	MV pH 7,5		NDS pH 7,5	
		$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$	$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$
		min^{-1}		min^{-1}	
1	manuel	7,5 E-04	2,3 E-05	4,4 E-04	4,0 E-05
1	inline	2,0 E-03	4,6 E-07	1,7 E-03	5,1 E-06
2	manuel	1,7 E-04	2,8 E-06	-4,0 E-05	4,3 E-05
2	inline	6,6 E-04	1,0 E-06	1,1 E-04	2,7 E-07
3	manuel	9,2 E-04	9,0 E-06	8,0 E-04	7,2 E-05
3	inline	1,8 E-03	2,7 E-06	1,4 E-03	1,9 E-06
4	manuel	5,1 E-04	1,4 E-05	3,5 E-04	4,5 E-06
4	inline	1,4 E-03	6,3 E-07	6,4 E-04	1,9 E-06
5	manuel	6,9 E-04	1,8 E-05	9,7 E-04	4,7 E-05
5	inline	1,4 E-03	1,8 E-06	3,9 E-04	3,8 E-06

Tabelle 14: Die gemessenen Steigungen der Extinktion mit der Zeit $\frac{dE}{dt}$ der nichtmodifizierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanäle pro cm^2 , 10^7 Kanäle pro cm^2 , 10^8 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 7,5.

	Kanaldichte	Kanaldurchmesser	MV pH 3		MV pH 7,5		NDS pH 3		NDS pH 7,5	
	ρ Kanäle pro cm^2	d Nm	$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$	$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$	$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$	$\frac{dE}{dt}$	$\sigma_{\frac{dE}{dt}}$
			min^{-1}		min^{-1}		min^{-1}		min^{-1}	
1	10^6	34	6,5 E-06	6,3 E-07	2,3 E-05	8,7 E-07	1,4 E-05	6,2 E-07	2,8 E-05	6,3 E-07
2	10^6	53	2,7 E-05	1,1 E-06	1,9 E-05	3,6 E-06	1,2 E-05	1,9 E-06	3,8 E-05	5,3 E-07
3	10^6	109	6,1 E-05	6,2 E-07	1,3 E-04	4,5 E-06	1,5 E-04	6,3 E-07	1,8 E-04	7,8 E-07
4	10^6	113	7,5 E-05	1,1 E-06	1,1 E-04	6,7 E-07	1,9 E-04	2,4 E-06	1,5 E-04	8,8 E-07
5	10^6	74	9,6 E-03	4,6 E-05			2,0 E-02	4,3 E-05		
6	10^6	110	9,0 E-03	5,1 E-05			1,8 E-02	4,4 E-05		
7	10^6	101	9,1 E-03	7,3 E-05			1,7 E-02	6,5 E-05		
8	10^6	263	3,6 E-02	4,4 E-04			9,1 E-02	7,4 E-04		
9	10^6	214	2,9 E-02	1,9 E-04			7,7 E-02	9,9 E-04		
10	10^6	269	7,3 E-02	5,4 E-04			8,1 E-02	4,7 E-03		
11	10^6	239	8,7 E-02	8,7 E-04			1,5 E-01	7,6 E-03		
12	10^7	38	3,7 E-02	1,5 E-04			1,2 E-02	1,5 E-03		
13	10^7	28	2,7 E-02	8,1 E-05			1,0 E-02	5,1 E-05		
14	10^7	40	2,9 E-02	1,3 E-04			8,4 E-03	2,5 E-04		
15	10^7	169	2,0 E-01	1,4 E-03			5,7 E-02	2,3 E-03		
16	10^7	183	1,9 E-01	5,0 E-03			2,8 E-02	1,1 E-03		
17	10^7	199	1,5 E-01	5,0 E-03			4,6 E-02	2,1 E-03		
18	10^7	82	2,4 E-01	1,5 E-02			9,0 E-02	3,7 E-03		
19	10^7	92	1,4 E-01	7,2 E-03			8,0 E-02	3,9 E-03		
20	10^7	128	3,2 E-01	8,9 E-03			4,7 E-02	1,6 E-03		
21	10^8	45	2,5 E-04	6,1 E-07	6,5 E-04	1,3 E-06	5,1 E-04	6,0 E-07	5,7 E-04	1,4 E-06
22	10^8	42	1,6 E-04	3,9 E-07	5,8 E-04	1,1 E-06	4,2 E-04	2,3 E-06	6,7 E-04	1,5 E-06
23	10^8	111	4,9 E-03	2,0 E-05	5,4 E-03	5,7 E-06	1,2 E-02	1,0 E-04	1,0 E-02	1,8 E-05
24	10^8	111	6,1 E-03	8,1 E-06	7,3 E-03	1,3 E-05	1,4 E-02	3,3 E-05	1,4 E-02	3,2 E-05
25	10^8	30	1,6 E-01	5,2 E-03			3,9 E-02	1,9 E-03		
26	10^8	33	1,2 E-01	9,7 E-04			3,0 E-02	1,1 E-03		
27	10^8	40	1,3 E-01	4,9 E-03			3,1 E-02	1,3 E-03		
28	10^8	101	7,1 E-01	1,6 E-02			1,0 E-01	6,8 E-03		
29	10^8	60	2,0 E-01	8,4 E-03			6,6 E-02	3,1 E-03		
30	10^8	78	2,8 E-01	8,2 E-03			2,7 E-01	2,9 E-02		
31	10^8	194	8,9 E-01	7,4 E-02			1,0 E+00	4,4 E-02		
32	10^8	146	4,8 E-01	5,4 E-02			5,2 E-01	3,3 E-02		
33	10^8	111	5,2 E-01	1,7 E-02			7,4 E-01	7,0 E-02		

Tabelle 15: Die gemessenen Steigungen der Extinktion mit der Zeit $\frac{dE}{dt}$ der PMAA-modifizierten Membranen einer Kanaldichte von 10^8 Kanäle pro cm^2 (1-15) und 10^6 Kanäle pro cm^2 (16-23) bei pH 3 und pH 7,5.

	zahlenmittlere Molmasse	Kanal- durchmesser	MV pH 3		MV pH 7,5		NDS pH 3		NDS pH 7,5	
	M_n g mol^{-1}	d Nm	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$
1	15960	48	9,0 E-05	1,7 E-06	4,0 E-04	1,6 E-06	2,4 E-04	7,9 E-07	6,6 E-05	4,6 E-07
2	9213	36	5,7 E-05	5,0 E-07	1,6 E-04	2,3 E-06	2,2 E-04	6,4 E-07	1,1 E-04	8,0 E-07
3	10840	46	1,7 E-04	2,1 E-05	1,7 E-04	1,0 E-06	3,6 E-04	1,7 E-05	1,5 E-04	8,6 E-07
4	7921	44	6,5 E-06	4,9 E-07	1,8 E-05	6,2 E-07	1,3 E-05	9,1 E-07	1,3 E-05	7,5 E-07
5	4184	41	8,8 E-06	2,5 E-06	4,9 E-04	1,5 E-06	8,6 E-04	9,6 E-07	4,1 E-04	1,2 E-06
6	2441	35	1,8 E-04	4,8 E-07	2,3 E-04	5,6 E-07	6,7 E-04	6,9 E-07	2,8 E-04	4,8 E-07
7	6641	36	9,8 E-05	5,1 E-07	3,1 E-04	5,6 E-07	3,6 E-04	3,3 E-07	5,5 E-05	5,0 E-07
8	23390	33	1,6 E-05	1,2 E-06	2,0 E-05	2,2 E-06	1,4 E-05	1,6 E-06	2,7 E-05	1,9 E-06
9	66740	42	9,2 E-06	7,3 E-07	1,7 E-05	5,8 E-07	8,3 E-05	1,7 E-06	3,6 E-05	5,3 E-07
10	60670	94	1,1 E-05	5,8 E-07	3,0 E-05	8,9 E-07	7,5 E-05	1,4 E-06	3,4 E-05	7,6 E-07
11	24150	106	1,5 E-05	3,9 E-07	2,1 E-05	3,0 E-07	3,6 E-05	5,8 E-07	1,1 E-04	5,4 E-06
12	13280	101	3,3 E-05	3,4 E-07	1,1 E-04	6,8 E-07	1,2 E-04	2,7 E-07	5,3 E-05	4,0 E-07
13	14820	92	4,6 E-05	2,2 E-06	1,5 E-04	2,4 E-06	1,4 E-04	1,6 E-06	1,0 E-04	2,0 E-06
14	4040	92	7,3 E-05	3,8 E-07	1,3 E-04	4,3 E-07	2,5 E-04	2,9 E-07	2,1 E-04	4,2 E-07
15	30080	103	2,3 E-05	7,3 E-07	6,0 E-05	6,9 E-07	5,7 E-05	8,1 E-07	8,7 E-05	9,9 E-07
16	14120	39	1,6 E-05	2,5 E-06	1,6 E-05	7,6 E-07	1,8 E-05	7,5 E-07	1,7 E-05	1,2 E-06
17	10230	35	1,3 E-05	2,4 E-06			5,1 E-05	3,2 E-06	1,4 E-05	8,3 E-07
18	6595	39	1,2 E-05	7,1 E-07	1,2 E-05	2,4 E-06	1,6 E-05	1,1 E-06	2,3 E-05	1,2 E-06
19	4727	32	2,7 E-05	2,5 E-06	3,7 E-06	9,8 E-07	5,4 E-05	1,0 E-06	2,5 E-05	8,6 E-07
20	2115	33	1,8 E-05	2,7 E-06	3,4 E-05	4,1 E-06	1,5 E-05	3,2 E-06	3,8 E-05	1,0 E-06
21	1147	44	2,9 E-06	5,2 E-07	9,8 E-06	3,9 E-07	1,2 E-05	3,5 E-07	2,3 E-05	6,4 E-07
22	31310	28	3,3 E-06	6,6 E-07	1,4 E-05	5,2 E-07	7,8 E-06	4,9 E-07	2,7 E-05	3,9 E-07
23	25180	30	3,3 E-06	4,4 E-07	7,5 E-06	6,2 E-07	9,5 E-06	2,4 E-07	2,0 E-05	4,7 E-07

Tabelle 16: Die gemessenen Steigungen der Extinktion mit der Zeit $\frac{dE}{dt}$ der PDMAA-modifizierten Membranen einer Kanaldichte von 10^6 Kanäle pro cm^2 bei pH 3 und pH 7,5.

	zahlenmittlere Molmasse	Kanal- durchmesser	MV pH 3		MV pH 7,5		NDS pH 3		NDS pH 7,5	
	M_n g mol^{-1}	d Nm	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$	$\frac{dE}{dt}$ min^{-1}	$\frac{\sigma_{dE}}{dt}$ $\frac{\text{min}^{-1}}{\text{min}^{-1}}$
1	39553	76	1,7 E-05	5,1 E-07	1,1 E-05	7,8 E-07	1,2 E-05	6,6 E-07	2,7 E-05	9,8 E-07
2	42920	89	1,1 E-05	9,3 E-07	5,3 E-06	1,0 E-06	2,0 E-05	7,2 E-07	2,4 E-05	7,5 E-07
3	30777	74	8,6 E-06	1,1 E-06			1,7 E-05	1,1 E-06		
4	36648	79	1,3 E-05	5,8 E-07	2,3 E-05	6,7 E-07			5,5 E-05	6,4 E-07
5	42385	94	1,1 E-05	1,2 E-06	1,8 E-05	1,0 E-06	2,2 E-05	9,4 E-07	4,2 E-05	1,1 E-06
6	1319	94			3,8 E-05	3,2 E-06			1,2 E-04	6,2 E-06
7	11596	86			1,5 E-05	1,0 E-06				
8	32997	148	1,5 E-05	1,3 E-06	1,3 E-05	1,3 E-06	1,3 E-05	1,1 E-06	2,2 E-05	7,8 E-07
9	39779	130	2,4 E-06	1,6 E-06	1,5 E-05	7,6 E-07	7,0 E-05	1,3 E-06	5,5 E-05	1,9 E-06
10	19546	93	6,2 E-06	7,1 E-07	1,3 E-05	7,0 E-07	1,6 E-05	8,4 E-07		